

Thèse

PRESENTÉE

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE NANTES

POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean BIGNEBAT

—

SYNTHESES ET PROPRIETES DE VINYLOGUES DE
THIOAMIDES. SYNTHESES ET PROPRIETES DE
TRITHIA - 1,6,6 α S^{IV} PENTALENES COMPORTANT
UN GROUPEMENT FONCTIONNEL ALDEHYDE.

—

Soutenue le 30 Juin 1970

MM. N. LOZAC'H
H. QUINIOU

} Présidents

G. MARTIN
L. GOUIN

} Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555016_0026

Thèse

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE NANTES

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean BIGNEBAT



SYNTHESES ET PROPRIETES DE VINYLOGUES DE
THIOAMIDES. SYNTHESES ET PROPRIETES DE
TRITHIA - 1,6,6 α S^{IV} PENTALENES COMPORTANT
UN GROUPEMENT FONCTIONNEL ALDEHYDE.



Soutenue le 30 Juin 1970

MM. N. LOZAC'H
H. QUINIOU

} Présidents

G. MARTIN
L. GOUIN

} Examineurs



A Monsieur le Professeur H. QUINIOU.

A ma famille.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique II de la Faculté des Sciences de Nantes sous la direction de Monsieur le Professeur H. QUINIOU. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il m'a toujours conseillé et le soin qu'il a pris de mes recherches.

Je prie Monsieur le Professeur N. LOZAC'H doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Caen, de croire à ma plus respectueuse reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse, et m'avoir fait bénéficier de ses conseils au cours de cette étude.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur G. MARTIN, et à Monsieur le Professeur L. GOVIN qui ont bien voulu accepter d'examiner ce travail.

Ma reconnaissance s'adresse également à Monsieur A. THUILLIER, Professeur à la Faculté des Sciences de Caen, et à Madame M. MARTIN, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Nantes ; nous devons à leur amabilité, l'enregistrement des spectres de R.M.N.

Je remercie également mes camarades du laboratoire et le personnel des différents services pour l'aide amicale qu'ils m'ont apportée.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>PREMIERE PARTIE</u>	
Action des alkylamines secondaires et de la N-méthylaniline sur les sulfates acides d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium	5
Partie expérimentale.....	13
Bibliographie.....	22
<u>DEUXIEME PARTIE</u>	
Action des arylamines primaires sur les sulfa- tes acides d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium.....	24
Partie expérimentale.....	30
Bibliographie.....	41
<u>TROISIEME PARTIE</u>	
Quelques propriétés chimiques des vinylogues de thioamides : réactions d'oxydation ; réac- tions d'oximation ; réactions de transamina- tions.....	42
Partie expérimentale.....	48
<u>QUATRIEME PARTIE</u>	
Synthèses et propriétés des diaryl-2,5 tri- thia-1,6,6a S ^{IV} pentalène carbaldéhydes-3 symétriques.....	51
<u>Chapitre I</u> : Réactions des sels d'aryl-3 dithio- le-1,2 ylium, en présence de trié- thylamine en milieu hydroéthanol- ique.....	51

<u>Chapitre II</u> : Formylation selon Vilsmeier-Haack de trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalènes symétriquement substitués en 2 et 5.....	58
Partie expérimentale.....	61
Bibliographie.....	66

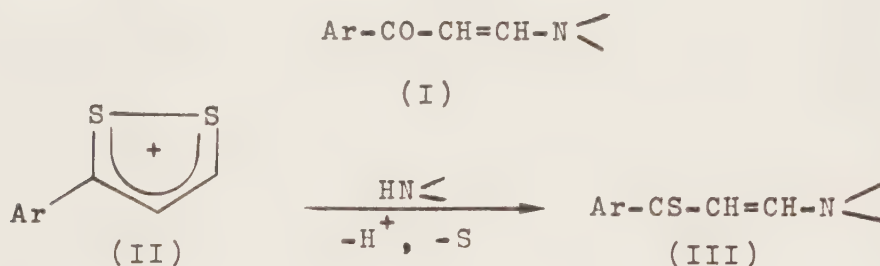
CINQUIEME PARTIE

Synthèses et propriétés d'aryl-3 (aryl-5 dithio- le-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanals. Synthèses et propriétés des diaryl-2,5 tri- thia-1,6,6a S ^{IV} pentalène carbaldéhydes dissy- métriques.....	68
<u>Chapitre I</u> : Aryl-3 (aryl-5 dithiole-1,2 ylidè- ne-3)-2 oxo-3 propanals.....	70
<u>Chapitre II</u> : Formylation selon Vilsmeier-Haack de diaryl-2,5 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalènes dissymétriquement subs- titués en 2 et 5.....	82
Partie expérimentale.....	85
Bibliographie.....	101

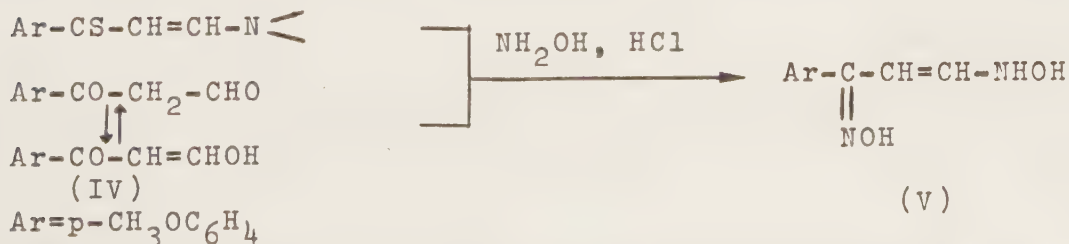
<u>CONCLUSION</u>	102
<u>METHODES DE MESURE</u>	106
<u>INDEX</u>	107

INTRODUCTION

Si les vinylogues d'amides (I) sont connus depuis longtemps, il n'en est pas de même des vinylogues de thioamides ou amino-3 aryl-1 propène-2 thiones-1 (III) :



Dans une communication datant de 1963 et publiée en 1964, H. QUINIOU et N. LOZAC'H (*) mentionnent pour la première fois la préparation des composés (III) par réaction d'amines sur les sels d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium (II). La structure aminopropènethione avait été suggérée aux auteurs par la réaction entre (III) (Ar = p-méthoxyphényle ; -N< = pipéridino) et le chlorhydrate d'hydroxylamine. Le dérivé isolé (V) correspondait à la dioxime du p-méthoxyphényl-3 oxo-3 propanal (IV) : l'hydroxylamine provoque à la fois l'oximation du groupement thiocarbonyle et le remplacement du radical pipéridino par le radical hydroxyamino (réaction de transamination de l'énamine) :

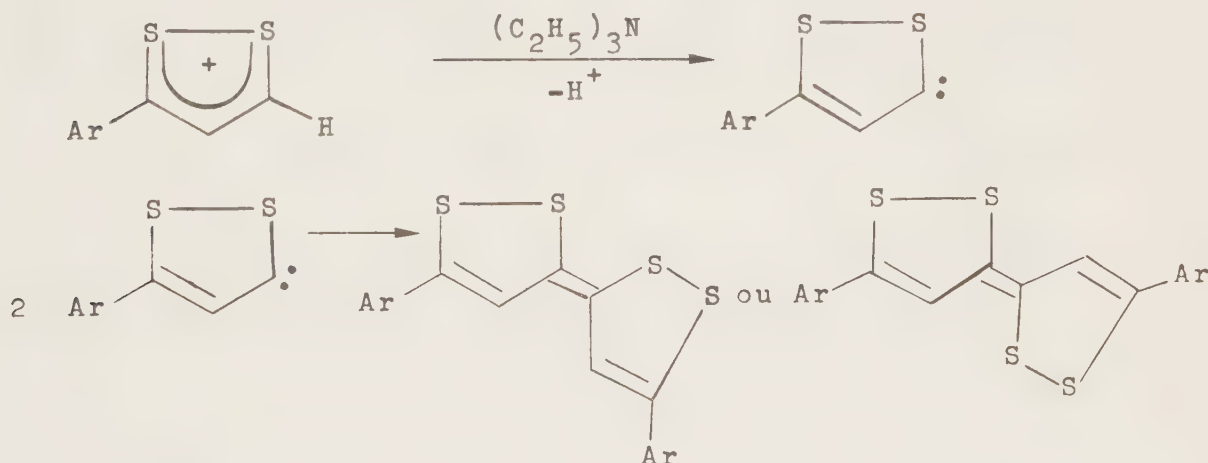


(*) H. QUINIOU et N. LOZAC'H, Bull. soc. chim., 1964, p. 450.

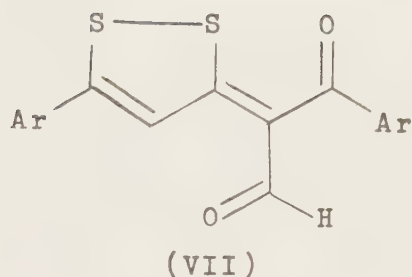
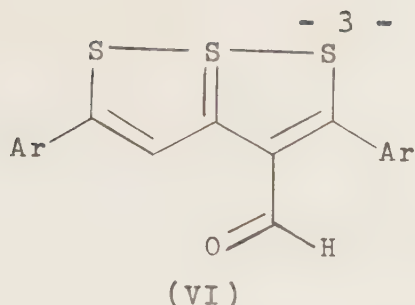
Nous nous sommes proposé, dans la première partie de notre travail, de vérifier si la réaction des amines avec les sels de dithiolylium était générale en nous adressant aux alkylamines et arylamines primaires et secondaires. Nous avons eu aussi comme préoccupation de réunir des preuves supplémentaires de la structure des vinylogues de thioamides en comparant d'une part ces composés à ceux fournis par la sulfuration des vinylogues d'amides, en enregistrant d'autre part leurs spectres de RMN.

Nous avons ensuite examiné plus en détail le comportement du chlorhydrate d'hydroxylamine à l'égard des alkylaminopropènethiones et des arylaminopropènethiones. La transamination précitée nous a alors conduit à une étude plus générale des réactions d'échange de radicaux aminés des aminopropènethiones.

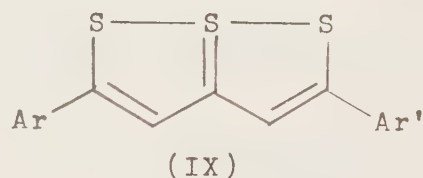
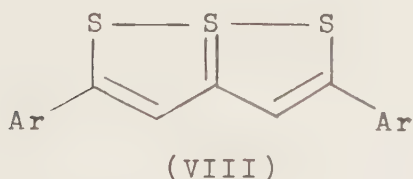
Les réactions précédentes conduisant aux vinylogues de thioamides (III), effectuées à partir d'amines primaires ou secondaires, étaient accompagnées de la perte d'un proton provenant d'un hydrogène lié à l'azote. Il était intéressant d'examiner l'évolution de la réaction, en l'absence de déprotonation portant sur l'amine, à partir d'amines tertiaires. En opposant la triéthylamine aux sels d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium, nous escomptions la formation de carbènes, formation suivie d'une possible dimérisation.



En réalité les composés ci-dessus n'ont pas été décelés et nous verrons qu'en milieu hydroéthanolique une réaction plus complexe conduit à la formation de diaryl-2,5 trithia-1,6,6a S^{IV} pentalèncarbaldéhydes-3 (VI) :



Afin de confirmer la structure des aldéhydes (VI), la réaction de VILSMEIER-HAACK a été appliquée avec succès dans un premier temps, à la formylation de trithiapentalènes symétriquement substitués dans les positions 2 et 5 (VIII) :



$Ar \neq Ar'$

Nous avons ensuite étudié quelques propriétés des aldéhydes (VI). L'oxydation douce de ces aldéhydes n'affecte pas la fonction aldéhyde mais conduit au remplacement de l'un des atomes de soufre par un atome d'oxygène. Les aldéhydes-cétones résultants (VII) ont été identifiés à l'aide des composés obtenus par condensation univoque d'aldéhydes β -cétoniques sur les sels d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium.

Enfin, nous avons étudié la formylation selon VILSMEIER de trithia-1,6,6a S^{IV} pentalènes dissymétriquement substitués en 2 et 5 (IX).

Nous avons mis à profit les résultats des réactions d'oxydation ci-dessus pour localiser le groupement fonctionnel aldéhyde dans les positions 3 ou 4.

Les résultats seront exposés dans l'ordre suivant :

Première partie :

Action des alkylamines secondaires et de la N-méthylaniline sur les sulfates acides d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium.

Deuxième partie :

Action des arylamines primaires sur les sulfates acides d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium.

Troisième partie :

Réactions du chlorhydrate d'hydroxylamine avec les amino-3 aryl-1 propène-2 thiones-1. Réactions de transamination.

Quatrième partie :

Chapitre I : Réactions des sels d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium, en présence de triéthylamine, en milieu hydroéthanolique.

Chapitre II : Formylation selon VILSMEIER-HAACK de trithia-1,6,6a S^{IV} pentalènes symétriquement substitués en 2 et 5.

Cinquième partie :

Chapitre I : Synthèse d'aryl-3 (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanals.

Chapitre II : Formylation selon VILSMEIER-HAACK de trithia-1,6,6a S^{IV} pentalènes dissymétriquement substitués en 2 et 5.

PREMIERE PARTIE

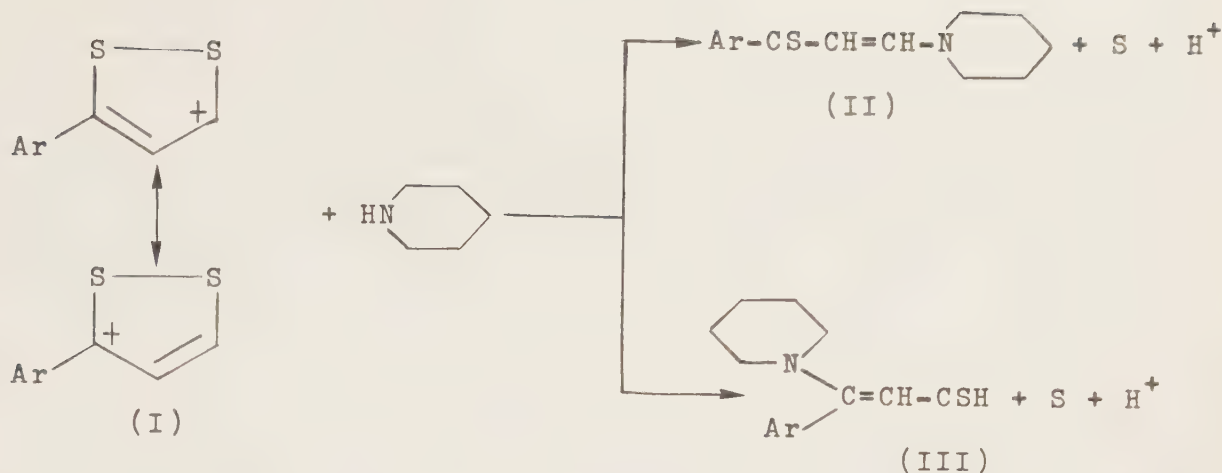
ACTION DES ALKYLAMINES SECONDAIRES ET DE LA N-METHYLANILINE
SUR LES SULFATES ACIDES D'ARYL-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM.

Antérieurement à ce travail, l'étude de l'action de l'ammoniac sur les sels d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium a été abordée (5). La réaction fournit des mélanges d'aryl-3 thiazoles-1,2 et d'aryl-5 thiazoles-1,2 (1) :

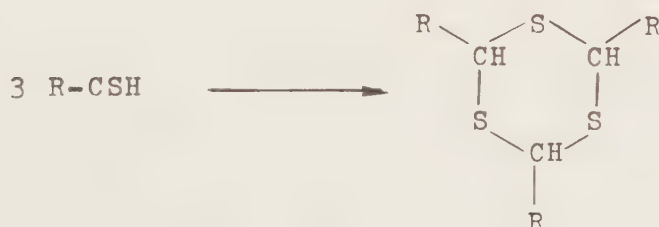


Aucune réaction avec les amines n'ayant été signalée, nous avons successivement opposé aux sulfates acides d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium, la pipéridine, la morpholine, la pyrrolidine, la diméthylamine, la diéthylamine et la N-méthylaniline.

La réaction de la pipéridine avec le sulfate de p-méthoxyphényl-3 dithiolylium (I) a permis d'isoler un composé de formule brute C₁₅H₁₉NOS. Un seul atome de soufre subsistant dans la molécule, on pouvait envisager pour ce corps l'une des deux structures suivantes : p-méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propène-2 thione-1 (II) résultant de l'attaque nucléophile du carbone 5 ou p-méthoxyphényl-3 pipéridino-3 propène-2 thial (III) résultant de l'attaque du carbone 3.



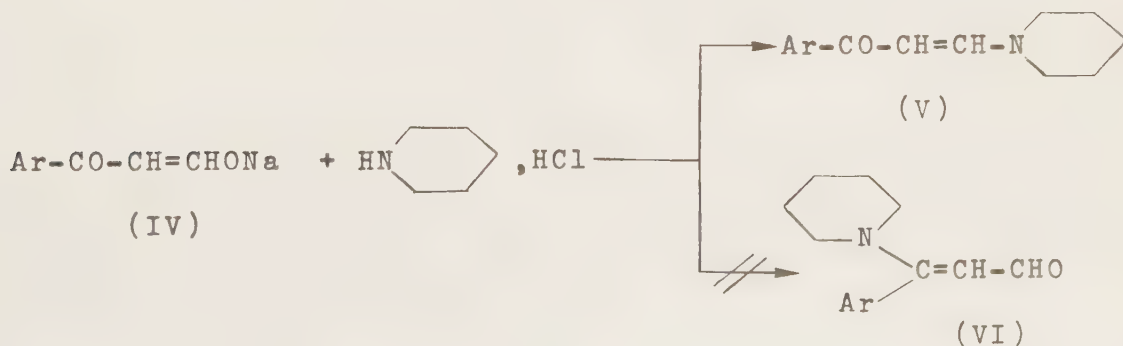
A priori, la formation de (III) est peu probable. Ainsi que le fait remarquer MAYER (2), à ce jour aucun thioaldéhyde monomère non hétérocyclique n'a été signalé, la trimérisation étant immédiate :



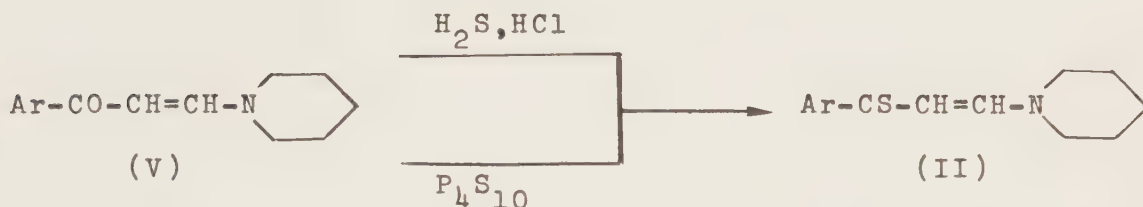
Des thioaldéhydes hétérocycliques ont cependant été obtenus, sous leur forme monomère, par WORDWARD et coll. (12) ainsi que REID et coll. (13).

Nous avons essayé de réunir des preuves chimiques à l'appui de la structure (II) :

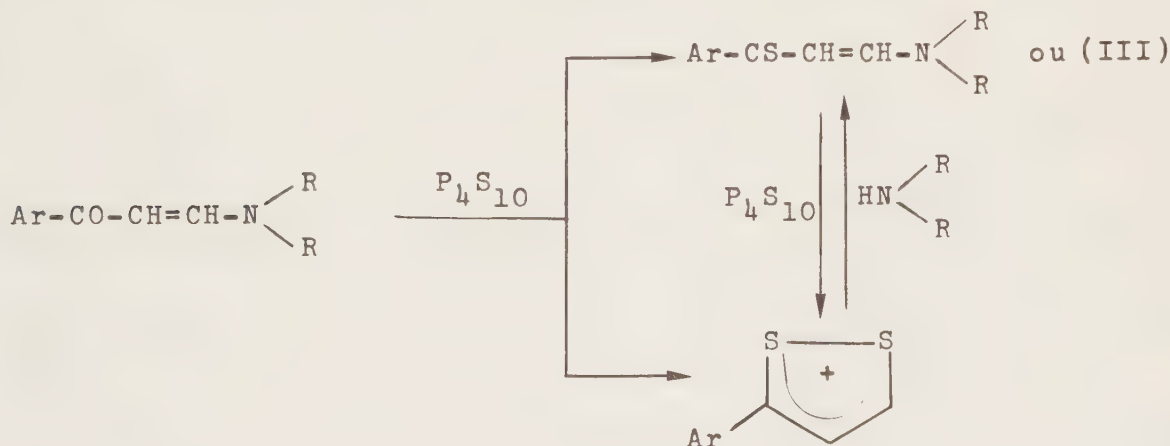
L'énolate sodique du p-méthoxyphényl-3 oxo-3 propanal (IV) réagit sur le chlorhydrate de pipéridine en donnant la p-méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propénone-1 (V). La structure de ce dernier composé est établie sans ambiguïté par RMN : la structure aldéhyde isomère peut être écartée puisque l'on ne trouve pas vers $10 \cdot 10^{-6}$ les signaux caractéristiques des hydrogènes aldéhydiques.



L'hydrogène sulfuré réagissant sur une solution éthanolique de (V) saturée de gaz chlorhydrique donnerait (II). La transformation (V) → (II) aurait aussi été obtenue, avec de faibles rendements, en employant le pentasulfure de phosphore :



Il est maintenant certain que la dernière réaction ci-dessus n'a aucune valeur probante. A la suite des travaux de DUGUAY (3), CLESSE (4) a montré que les aminopropénones du type (V) sont partiellement converties en sels de dithiolylium par le pentasulfure de phosphore : la pipéridine libérée réagissant sur le sel de dithiolylium fournirait alors (II) ou (III) et l'on est ramené au problème à résoudre :



Rien ne permet d'infirmer la validité démonstrative de la transformation (V) $\xrightarrow{\text{H}_2\text{S}}$ (II) mais il convient d'être prudent car l'on sait (5) que H_2S_2 transforme les composés β -dicarbonylés en sels de dithiolylium. Il n'est pas exclu que le soufre libéré dans la réaction étudiée, combiné à H_2S , joue le même rôle.

Par ailleurs les essais effectués pour rapporter la structure du composé (II) à celle de son correspondant oxygéné n'ont pas abouti : il ne nous a pas été possible jusqu'ici d'oxyder sélectivement le groupement thiocarbonyle en groupement carbonyle. L'oxydation de (II) aboutit à la dégradation de la molécule, le seul composé caractérisable étant l'acide anisique.

Les meilleurs arguments en faveur de la structure (II) semblent ressortir de la comparaison des spectres de RMN de (II) et de (V) :

TABLEAU I

DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS DES COMPOSES.



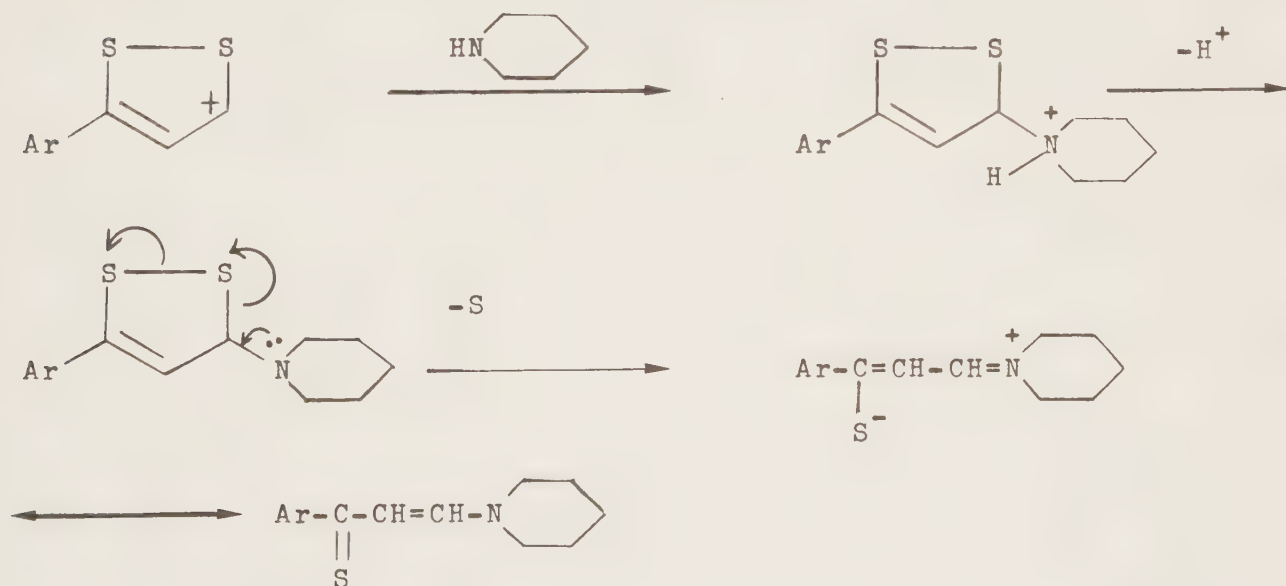
X=S (II)	X=O (V)	Interprétation
1,65 à 1,75.10 ⁻⁶	1,55 à 1,65	6 H en 3, 4 et 5 (cycle pipéridinique)
3,45 à 3,60	3,25 à 3,40	4 H en 2 et 6 (cycle pipéridinique)
3,81	3,81	3 H du méthoxy
6,69 8,30 J = 12 Hz	5,84 7,75 J = 12 Hz	système AB { proton vinylique proche de CS ou CO. proton vinylique proche de 1
6,86 7,90 J = 8,4 Hz	6,92 7,93 J = 8,4 Hz	système AA'BB' des protons benzéniques interprété comme un système A ₂ X ₂ .

* Référence interne : signal du tétraméthylsilane.

Nous avons d'abord déterminé les spectres des deux composés séparément, puis pour permettre une comparaison précise des deux spectres, nous avons étudié un mélange à parties égales de (II) et de (V). Ceci a permis de constater, entre autres, la coïncidence exacte des méthoxys de (II) et de (V).

Par dilution, l'aspect du spectre du mélange n'a pas été modifié notablement si ce n'est que l'on a observé un déplacement de la raie du chloroforme qui se situe vers $7,40 \cdot 10^{-6}$ pour les solutions les moins diluées et se rapproche de $7,27 \cdot 10^{-6}$ quand la dilution s'accroît.

Le tableau I montre donc un assez bon accord entre les spectres comparés. On note en particulier que l'écart entre les positions apparentes des protons ortho et méta du cycle benzénique est de 62,4 Hz dans l'aminopropènethione et de 60,6 Hz dans l'aminopropénone. Les écarts sont très caractéristiques de l'effet d'anisotropie du thiocarbonyle ou du carbonyle. DUGUAY (3) a montré que lorsqu'un groupement p-anisyle n'est plus relié à un C=S ou à un C=O, mais occupe une position analogue à la position 3 du propènethial (III), l'écart précédent est réduit approximativement à 30 Hz. Le composé étudié $C_{15}H_{19}NOS$ a donc indubitablement la structure (II) : sa formation peut vraisemblablement se traduire ainsi :



Dans la réaction ci-dessus de la pipéridine sur le cation p-méthoxyphényl-3 dithiolylium, on obtient en plus de l'aminopropènethione (II) des traces de p-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (VII). La présence de ce dernier composé peut s'expliquer par l'action, sur la cation dithiolylium, de soufre libéré dans la réaction (I) $\longrightarrow$ (II).

Une observation analogue avait été faite par KLINGSBERG (6) dans l'action de la pyridine sur un sel de dithiolylium :



La formation de dithiolethione (VII) n'utilise toutefois qu'une infime partie du soufre libéré dans la réaction qui donne naissance à l'aminopropènethione (II). Nous avons essayé de préciser ce que devient le soufre restant. Opérant habituellement avec un léger excès de pipéridine, nous n'avons pu isoler de soufre libre dans les eaux-mères réactionnelles qu'après acidification de celles-ci. Le fait est peut-être imputable au pipéridino trisulfane $C_5H_{10}N-S-S-S-$ dont la formation dans des conditions expérimentales voisines a été signalée par STERGIU (7) en 1963. En tout état de cause, les auteurs indiquent que ce dérivé trisulfuré se décompose en milieu chlorhydrique en donnant du chlorhydrate de pipéridine et du soufre.

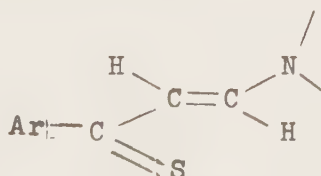
La morpholine, la pyrrolidine et la diéthylamine se comportent comme la pipéridine vis à vis des sels de dithiolylium. Les aminopropènethiones, obtenues avec des rendements de l'ordre de 40 à 60 % sont des composés cristallisés rouges ou rouge-brun : nous donnons leurs points de fusion dans le tableau II.

Nous avons aussi effectué les synthèses suivantes

- p-méthoxyphényl-1 N-méthylanilino-3 propène-2 thione-1. Cristaux marron fondant à 125-128°. Rdt : 30 %.

- diméthylamino-3 p-méthoxyphényl-1 propène-2 thione-1. Cristaux rouges fondant à 108-110°. Rdt : 22 %.

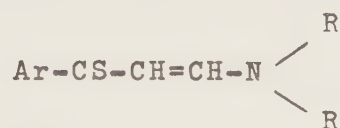
En RMN*, le couplage des protons éthyléniques est de 12 Hz pour l'ensemble des aminopropènethiones synthétisées (les aminopropénones donnent assez généralement des couplages identiques, parfois légèrement supérieurs : 12 à 12,5 Hz). Ces valeurs permettent d'attribuer aux alkylamino-propènethiones étudiées une configuration éthylénique trans :



* Les détails des spectres se trouvent en partie expérimentale.

TABLEAU II

ALKYLAMINO-3 ARYL-1 PROPENE-2 THIONES-1.

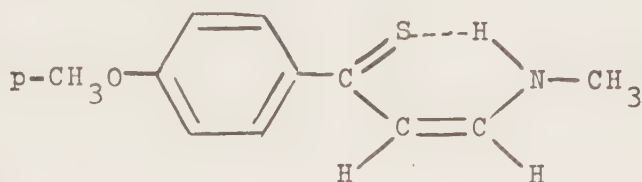


Ar	N $\begin{array}{l} \diagup \text{R} \\ \diagdown \text{R} \end{array}$	F° C
p-Bromophényle	Diéthylamino	103
p-Méthoxyphényle	Diéthylamino	82
p-Méthylphényle	Diéthylamino	84
Phényle	Pyrrolidino	151
p-Bromophényle	Pyrrolidino	173
p-Chlorophényle	Pyrrolidino	142
p-Méthoxyphényle	Pyrrolidino	176
p-Méthylphényle	Pyrrolidino	176
Phényle	Pipéridino	128
p-Bromophényle	Pipéridino	170-172
p-Chlorophényle	Pipéridino	167
p-Méthoxyphényle	Pipéridino	175
p-Méthylphényle	Pipéridino	169
Phényle	Morpholino	136
p-Bromophényle	Morpholino	165
p-Chlorophényle	Morpholino	144
p-Méthoxyphényle	Morpholino	172
p-Méthylphényle	Morpholino	147

Le spectre de la N-méthylanilino-3 p-méthoxyphényl-1 propène-2 thione-1 permet de relever également un couplage de 12 Hz entre les deux protons vinyliques : cette aminopropènethione a donc aussi une configuration trans.

Ainsi que le confirmeront les observations faites en deuxième partie, la configuration éthylénique cis ou trans est sans rapport avec la nature alkylée ou arylée de l'amine entrant dans la constitution de l'aminopropènethione. Lorsque l'azote conserve un hydrogène, cet hydrogène donne une liaison stabilisante intramoléculaire avec le groupement thiocarbonyle : >C=S...H-N et impose à la molécule une configuration cis.

Dans le cas d'une propènethione dérivée d'une amine primaire aliphatique, la p-méthoxyphényl-1 méthylamino-3 propène-2 thione-1, nous pouvons relever un couplage de 7,5 Hz entre les protons éthyléniques, ce qui indique une configuration cis. Le proton lié à l'azote est alors chélaté par le groupement thiocarbonyle



En l'absence d'hydrogène sur l'azote, il semble bien que la configuration trans corresponde à la plus grande stabilité pour toutes les aminopropènethiones dérivées d'amines secondaires.

PARTIE EXPERIMENTALE

SULFATES D'ARYL-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM



Ces sulfates ont été préparés selon le mode opératoire décrit par KLINGSBERG (9) par réduction des aryl-5 dithiolethiones au moyen d'acide peracétique. L'oxydation d'un atome de soufre fournit l'anion HSO_4^- . Ces sels ont été cristallisés dans leur solution hydroéthanolique.

Ar = p- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ - cristaux jaunes F = 240° (8).
 Ar = C_6H_5 - cristaux blancs F = $209-210^\circ$ (9).
 Ar = p- BrC_6H_4 - cristaux jaune brun F = $229-230^\circ$.
 Ar = p- ClC_6H_4 - cristaux jaune brun F = $221-222^\circ$.
 Ar = p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ - cristaux jaunes F = 229°

AMINO-3 ARYL-1 PROPENE-2 THIONES-1.

Dans 200 à 300 cm^3 d'éthanol, on dissout 0,01 mole de sel de dithiolylium et 0,02 à 0,025 mole d'amine. Le mélange rougit immédiatement. La réaction est complétée par une ébullition de 30 minutes sous reflux et agitation. On refroidit à -20° et on laisse cristalliser. Le précipité est alors essoré puis lavé abondamment à l'eau pour dissoudre le sel de dithiolylium qui n'aurait pas réagi et le sulfate d'amine formé. L'aminopropènethione brute est alors séchée avec précautions en étuve puis dissoute dans le benzène. La solution benzénique est ensuite chromatographiée sur alumine Prolabo désactivée par 5 % d'eau.

Les têtes de chromatographie permettent d'éliminer l'aryl-5 dithiole-1,2 thione-3 formée. L'aminopropènethione, mis à part le cas des composés obtenus avec la diéthylamine, est assez énergiquement fixée par l'alumine. On termine l'élution par un mélange à parties égales de benzène et d'éthanol. Après distillation du solvant, l'aminopropènethione précipite et est cristallisée dans des mélanges éthanol-benzène jusqu'à point de fusion constant. Les aminopropènethiones préparées sont groupées dans les tableaux III, IV, V, VI.

p-METHOXYPHENYL-1 PIPERIDINO-3 PROPENONE-1.

Ce composé a été préparé suivant les indications de BENARY (10). La p-méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propène-one-1 a été obtenue en faisant réagir le chlorhydrate de pipéridine sur l'énolate de sodium du p-méthoxyphényl-3 oxo-3 propanal.

L'énolate sodé a été préparé de la façon suivante

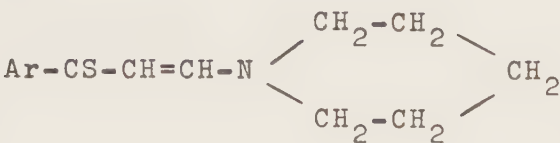
A 150 cm³ d'éther sec contenant en suspension 3 g de sodium finement divisé, on ajoute, sous reflux et agitation, un mélange de 20 g de p-méthoxyacétophénone et 10 g de formiate d'éthyle. Après 3 h d'agitation et repos d'une nuit, on essore le dérivé sodé qui se présente sous la forme d'une poudre blanche.

Au dérivé sodé mis en suspension dans 100 cm³ d'éthanol, on ajoute le chlorhydrate de pipéridine finement broyé. On chauffe au bain-marie pendant 10 minutes. La solution alcoolique est ensuite diluée par un égal volume d'eau. Après quelques heures de repos, la solution hydroalcoolique laisse déposer de gros cristaux. On recueille 23 g de p-méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propénone-1 sous forme de cristaux blancs fondant à 100° après deux cristallisations dans l'éthanol.

<u>Analyse</u> : C ₁₅ H ₁₉ NO ₂	Calc. %	C	73,44	H	7,80
	Tr. %		73,59		7,82

TABLEAU III

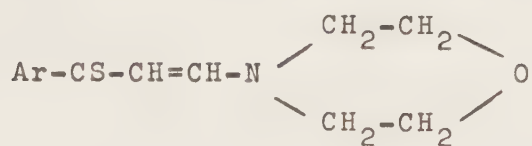
ARYL-1 PIPERIDINO-3 PROPENE-2 THIONES-1.



Aryle	F	Formule	Calc.	Tr.
Phényle	128°	C ₁₄ H ₁₇ NS	C 72,68 H 7,40	72,72 7,45
p-Bromophényle	170-172°	C ₁₄ H ₁₆ BrNS	C 54,19 H 5,20 N 4,51	54,11 5,13 4,45
p-Chlorophényle	167°	C ₁₄ H ₁₆ ClNS	C 63,26 H 6,06 N 5,27	63,29 5,93 5,31
p-Méthoxyphényle	175°	C ₁₅ H ₁₉ NOS	C 68,92 H 7,33	69,02 7,18
p-Méthylphényle	169°	C ₁₅ H ₁₉ NS	C 73,42 H 7,80 N 5,71	73,40 7,77 5,63

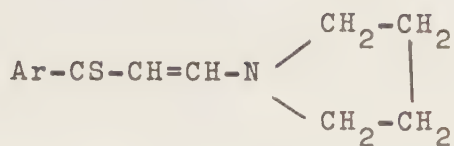
TABLEAU IV

ARYL-1 MORPHOLINO-3 PROPENE-2 THIONES-1.



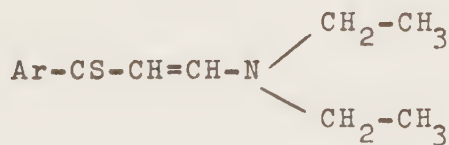
Aryle	F	Formule	Calc.	Tr.
Phényle	136°	C ₁₃ H ₁₅ NOS	C 66,91 H 6,48	67,12 6,46
p-Bromophényle	165°	C ₁₃ H ₁₄ BrNOS	C 50,00 H 4,52 N 4,49	50,15 4,60 4,49
p-Chlorophényle	144°	C ₁₃ H ₁₄ ClNOS	C 58,36 H 5,27	58,18 5,22
p-Méthoxyphényle	172°	C ₁₄ H ₁₇ NO ₂ S	C 63,85 H 6,50	63,85 6,44
p-Méthylphényle	147°	C ₁₄ H ₁₇ NOS	C 67,97 H 6,92	68,04 6,95

ARYL-1 PYRROLIDINO-3 PROPENE-2 THIONES-1.



Aryle	F	Formule	Calc.	Tr.
Phényle	151°	C ₁₃ H ₁₅ NS	C 71,84 H 6,95	71,89 6,95
p-Bromophényle	173°	C ₁₃ H ₁₄ BrNS	C 52,70 H 4,76	52,94 4,65
p-Chlorophényle	142°	C ₁₃ H ₁₄ ClNS	C 62,01 H 5,60	62,09 5,46
p-Méthoxyphényle	156°	C ₁₄ H ₁₇ NOS	C 67,78 H 6,98	67,81 6,94
p-Méthylphényle	176°	C ₁₄ H ₁₇ NS	C 72,67 H 7,40	72,58 7,49

ARYL-1 DIETHYLAMINO-3 PROPENE-2 THIONES-1.



Aryle	F	Formule	Calc.	Tr.
p-Bromophényle	103°	C ₁₃ H ₁₆ BrNS	C 52,35 H 5,40	52,45 5,33
p-Méthoxyphényle	82°	C ₁₄ H ₁₉ NOS	C 67,43 H 7,68	67,40 7,49
p-Méthylphényle	84°	C ₁₄ H ₁₉ NS	C 72,05 H 8,20	72,12 8,12

SULFURATION DE LA p-METHOXYPHENYL-1

PIPERIDINO-3 PROPENE-2 ONE-1.

Par l'hydrogène sulfuré.

Nous utilisons la méthode indiquée par MITRA (11) pour convertir les esters β -cétoniques en esters β -thiocétoniques, légèrement modifiée comme suit :

On dissout 1,3 g de p-méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propénone-1 dans 200 cm³ d'éthanol saturé de gaz chlorhydrique sec. On fait barboter un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution alcoolique.

A la température ordinaire, au bout de 20 heures, il ne semble pas y avoir de réaction, car aucune coloration n'apparaît.

Par contre, si on chauffe sous reflux, la solution rougit. Au bout de 1 h 30, la solution, devenue rouge foncé, est versée sur de la glace pilée puis neutralisée par du bicarbonate de sodium. Après essorage, le solide recueilli est dissous dans du benzène. La solution benzénique est séchée puis chromatographiée sur alumine. Fortement fixée, l'aminopropènethione est finalement éluée par de l'éthanol. On isole 0,6 g de cristaux rouge vif, soit un rendement de sulfuration de 43 %.

<u>Analyse</u> : C ₁₅ H ₁₉ NOS :	Calc. %	C	68,92	H	7,33
	Tr.		68,81		7,23

Le spectre d'absorption infrarouge de cette aminopropènethione est identique à celui d'un échantillon obtenu à partir du sel de dithiolylium.

p-METHOXYPHENYL-1 N-METHYLANILINO-3 PROPENE-2

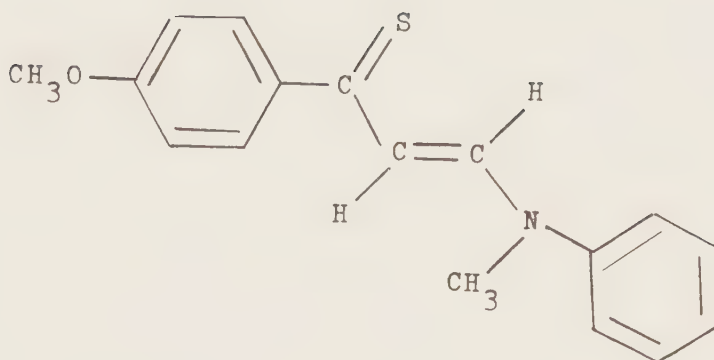
THIONE-1.

On ajoute la N-méthyl aniline dans une suspension éthanolique de sel de dithiolylium.

Cette réaction effectuée à la température ordinaire en 30 minutes d'agitation, fournit des cristaux marron fondant à 125-128° - Rdt : 30 %.

<u>Analyse</u> : C ₁₇ H ₁₇ NOS	Calc. %	C	72,05	H	6,05	N	4,94
	Tr.		72,11		6,22		4,99

Spectre de RMN.



3,47 10 ⁻⁶	singulet méthyle.
3,86 10 ⁻⁶	singulet méthoxy.
6,89 10 ⁻⁶	doublet proton éthylénique proche du CS (J = 12 Hz).
6,91 10 ⁻⁶	doublet protons benzéniques en méta du CS (J = 9 Hz).
7,15 à 7,68 10 ⁻⁶	multiplet protons benzéniques anilino.
7,95 10 ⁻⁶	doublet protons benzéniques en ortho du CS (J = 9 Hz).
8,54 10 ⁻⁶	doublet proton éthylénique proche de N (J = 12 Hz).

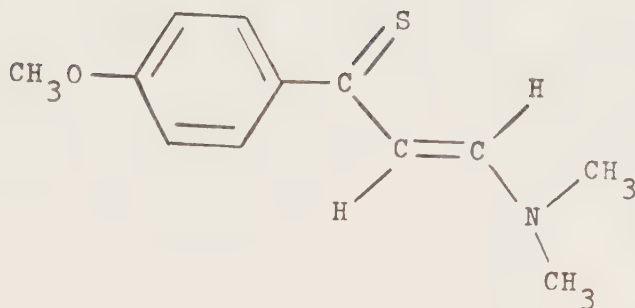
DIMETHYLAMINO-3 p-METHOXYPHENYL-1 PROPENE-2 THIONE-1.

Obtenue selon le mode opératoire déjà décrit à partir de diméthylamine anhydre, ajoutée à la suspension éthanolique de sel de dithiolylium. Le mélange est agité 30 minutes à la température ordinaire.

Cristaux rouges. F = 108-110°. Rdt = 22 %.

<u>Analyse</u> :	C ₁₂ H ₁₅ NOS	Calc. %	C 65,12	H 6,83
		Tr. %	65,29	7,02

Spectre de RMN.



3,03 et 3,21 10 ⁻⁶	singulets 2 méthyles non équivalents.
3,86 10 ⁻⁶	singulet méthoxy.
6,62 10 ⁻⁶	doublet proton éthylénique proche du CS (J = 12 Hz).
6,92 10 ⁻⁶	doublet protons benzéniques en méta du CS (J = 9 Hz).
7,96 10 ⁻⁶	doublet protons benzéniques en ortho du CS (J = 9 Hz).
8,31 10 ⁻⁶	doublet proton éthylénique proche de N (J = 12 Hz).

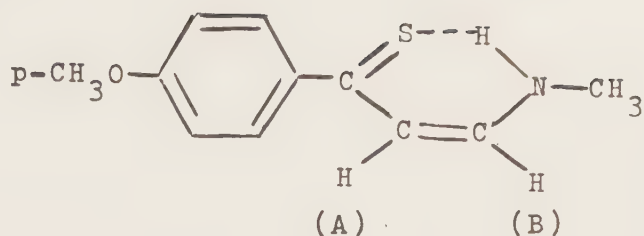
p-METHOXYPHENYL-1 METHYLAMINO-3 PROPENE-2 THIONE-1.

Obtenue à partir de monométhylamine anhydre sous forme de cristaux orangés.

F = 131-132°.

Rdt = 31 %.

Spectre de RMN.



3,02 et	$3.20 \cdot 10^{-6}$	singulets CH_3 .
	$3,80 \cdot 10^{-6}$	singulet méthoxy.
	$6,37 \cdot 10^{-6}$	doublet proton éthylénique (HA), proche du CS ($J = 7,5 \text{ Hz}$).
	$6,82 \cdot 10^{-6}$	doublet protons benzéniques en méta du CS ($J = 9 \text{ Hz}$).
	$7,25 \cdot 10^{-6}$	2 doublets : proton éthyléni- que (HB) proche de N. ($J \text{ HA-HB} = 7,5 \text{ Hz}$). ($J \text{ HB-NH} = 13 \text{ Hz}$).
	$7,77 \cdot 10^{-6}$	doublet protons benzéniques en ortho du CS ($J = 9 \text{ Hz}$).

Remarque : Pour tous les spectres de RMN donnés dans ce chapitre, les systèmes AA'BB' sont interprétés comme des systèmes A_2X_2 , les valeurs de $\Delta\nu$ étant, dans tous les cas, très supérieures aux valeurs de J .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - R.A. OLOFSON, J.M. LANDESBURG, R.O. BERRY, D. LEAVER,
W.A. ROBERTSON, D.M. Mc KINNON.
Tetrahedron, 1966, 22, 2119.
- 2 - R. MAYER.
Synthesis and properties of thiocarbonyl compounds,
Organosulfur Chemistry, Matthys J. Janssen éditeur.
Interscience publishers, Wiley and sons, New-York,
Londres, Sydney. Edition 1967, p. 219.
- 3 - G. DUGUAY.
Thèse, Nantes, 1970.
- 4 - F. CLESSE.
Thèse, Nantes, 1970.
- 5 - D. LEAVER et W.A.H. ROBERTSON.
Proc. Chem. Soc., 1960, p. 252.
- 6 - E. KLINGSBERG.
J. Org. Chem., 1963, 28, 529.
- 7 - G.K. STERGIU, N.V. VASIL'EVA, Ya.V. NADAL'SKIR,
G.K. KOSTYNSHKO et A.G. ANDREEV.
Dokl. Akad. Nank S.S.S.R., 1963, 20 (7), 29.
- 8 - H. QUINIOU et N. LOZAC'H.
Bull. Soc. Chim. 1963, p. 1167.
- 9 - E. KLINGSBERG.
J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 2934.
- 10 - E. BENARY.
Chem. Ber., 1930, 63, 1575.
- 11 - S.K. MITRA.
J. Indian Chem. Soc., 1933, 10, 71.

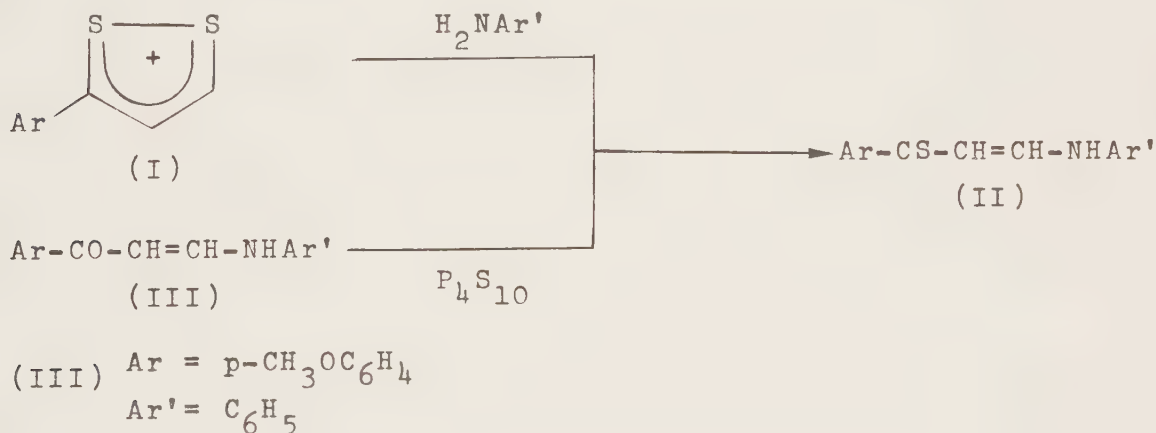
- 12 - R.B. WOODWARD, W.A. AYER, J.M. BEATON, F. BICKELHAUPT,
R. BONNETT, P. BUCHSCHACHER, G.L. CLOSS, H. DUTLER,
J. HANNAH, F.P. HAUCK, S. ITO, A. LANGEMANN, E. LE GOFF,
W. LEIMGRUBER, W. LWOWSKI, J. SAUER, Z. VALENTA et
H. VOLZ.
J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 3800.
- 13 - Mc KENZIE et D.H. REID.
Chem. Comm., 1966, p. 401.
- J.G. DINGWALL, D.H. REID et K. WADE.
J. Chem. Soc., 1969, C, 913.
- Mc KENZIE et D.H. REID.
J. Chem. Soc., 1970, C, 145.

DEUXIEME PARTIE

ACTION DES ARYLAMINES PRIMAIRES SUR LES SULFATES

ACIDES D'ARYL-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM.

De la même façon que les alkylamines, les arylamines primaires réagissent sur les cations aryl-3 dithiole-1,2 ylium (I) en donnant des aryl-1 arylamino-3 propène-2 thiones-1 (II). La structure de ces aminopropène-thiones a été établie par une synthèse indépendante et par RMN.



Contrairement à ce qui a été mentionné lors de la sulfuration des alkylaminopropénones, il semble que la transformation (III) → (II) soit une bonne preuve de structure. En effet dans la sulfuration des arylaminopropénones, le sel de dithiolylium correspondant n'a été ni isolé du milieu réactionnel, ni caractérisé dans ce milieu (1). La neutralisation en fin de réaction d'une part au moyen de pipéridine, par exemple, ne permet pas de mettre en évidence la formation de pipéridinopropènethione, d'autre part au moyen de l'arylamine n'améliore pas le rendement en (II). Dans les deux cas il semble que l'aminopropènethione effectivement isolée soit, en nature et en quantité, celle formée avant la

neutralisation.

L'anilino-3 p-méthoxyphényl-1 propène-2 one-1 (III), dont la sulfuration vient d'être évoquée, nous a permis de constater un phénomène d'isomérisation trans-cis intéressant. Cette aminopropénone avait été décrite par BENARY (2) : l'auteur mentionne que le composé fond à 159° "après suintement". En reproduisant la préparation, nous avons effectivement obtenu des cristaux fondant entre 152 et 159°. Par des cristallisations répétées ce composé évolue lentement si le solvant est l'éthanol, plus rapidement si le solvant est le benzène, vers un composé fondant à 128-131°. En examinant les spectres IR des deux échantillons fondant respectivement à 152-159° (échantillon A) et 128-131° (échantillon B), il semble que dans le premier échantillon prédomine l'isomère éthylénique trans alors que le second échantillon correspond vraisemblablement à l'isomère cis.

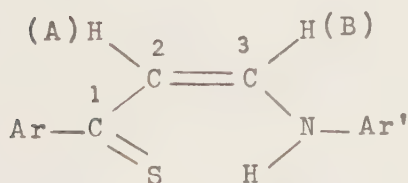
Le spectre de l'échantillon A comporte en effet, une raie d'intensité moyenne à 3 200 cm^{-1} environ attribuable à la vibration de valence N-H. Avec la chélation N-H...O=C de l'isomère cis, on s'attend à un abaissement et à un élargissement de cette bande : la seule constatation évidente est l'absence de toute absorption aux environs de 3 200 cm^{-1} dans le spectre de l'échantillon B. La même chélation doit être à l'origine de l'abaissement de fréquence du carbonyle de l'isomère cis par rapport à la fréquence du carbonyle de l'isomère trans (échantillon B : 1 637 cm^{-1} ; échantillon A : 1 656 cm^{-1}). De plus, le spectre de l'échantillon A comporte une bande d'absorption d'intensité moyenne à 983 cm^{-1} attribuable à la vibration de déformation hors du plan de C-H qui est caractéristique des alcènes trans (3). Dans le spectre de l'échantillon B cette raie est à peine amorcée.

La solubilité très faible de l'isomère trans dans les solvants habituellement utilisés en RMN et l'isomérisation consécutive au chauffage ne nous ont pas permis d'obtenir une solution de l'isomère trans pur. Toutefois, en solution dans le diméthylsulfoxyde, nous avons pu enregistrer un spectre qui traduit la présence des deux isomères. La très forte dilution utilisée, si elle permet de localiser les signaux, n'a néanmoins pas permis l'intégration de ceux-ci. Pour les mêmes raisons, le signal du proton lié à l'azote ne se distingue pas du bruit de fond. Le spectre de l'isomère cis pur que nous donnons dans la partie expérimentale a pu être interprété dans sa totalité (Tableau I).

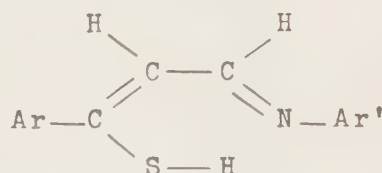
L'action du pentasulfure de phosphore sur l'anilino-3 p-méthoxyphényl-1 propénone-1 (échantillon B) conduit

bien à la propènethione correspondante, identique (spectres IR et de RMN) au composé provenant de la réaction de l'aniline sur le sulfate de p-méthoxyphényl-3 dithiole-1,2 ylium. Dans les mêmes conditions, la sulfuration de l'échantillon A ne fournit que des goudrons incristallisables. Ce résultat est assez inattendu car on pouvait naturellement escompter que, par chauffage, l'isomérisation trans-cis se produisant, la sulfuration conduirait au même résultat que ci-dessus.

Comme pour l'aminopropénone III, les spectres de RMN permettent de préciser la disposition des groupements aminé et thioaroylé des aminopropènethiones préparées. Alors que les alkylaminopropènethiones (Première Partie) sont de structure trans (couplage des protons éthyléniques de l'ordre de 12 Hz), les arylaminopropènethiones ont indubitablement une disposition cis (couplage des protons éthyléniques compris entre 7,5 et 8 Hz). La disposition cis entraîne la chélation par l'hydrogène lié à l'azote de l'atome de soufre du groupement thiocarbonyle et corrélativement un déplacement important de l'hydrogène chélaté vers les champs faibles ($14,9$ à $15,6 \cdot 10^{-6}$). Par ailleurs, il semble bien que les composés (II) aient la structure énamine-thione proposée plutôt que la structure imine-ènethiol :



Enamine-thione



Imine-ènethiol

Nous ne disposons pas de renseignements RMN sur la position du signal S-H--N, mais DEMUYNCK et VIALLE (5) ne mentionnent aucun couplage $-C=CH-$ dans toute une série

SH

d'ènethiols étudiée par ces auteurs. En plus des signaux relatifs aux protons aromatiques (et éventuellement des signaux des groupements CH_3 ou CH_3O), le spectre d'une arylaminopropènethione comporte : un doublet entre $6,6-6,8 \cdot 10^{-6}$ relatif au proton lié au carbone 2, deux doublets entre $7,75-7,95 \cdot 10^{-6}$ relatifs au proton lié au carbone 3, un doublet élargi entre $14,9-15,6$ relatif au proton lié à l'azote. La structure énamine-thione est en parfait accord avec la multiplicité des signaux observés.

D'autre part, le couplage de 12 Hz pour $J(HB-NH)$ indique une conformation s-trans des 2 hydrogènes par rapport à la liaison C-N.



δ = déplacements chimiques x 10⁻⁶; J = constantes de couplage en Hz.

δ (CH ₃ O)	δ (A)	δ (B)	δ (NH)	J (AB)	J (HB-NH)	Isomères	Solvants
3,82	6,06	7,78		8	12	cis	DMSO
	6,42	8,26**		12,5		trans	
3,85	5,98	7,47	12,1	8	12	cis	CDCl ₃

* L'isomérisation inverse cis-trans provoquée par les solvants basiques a été signalée par M.L. FILLEUX-BLANCHARD et coll. (4).

** Nous n'avons localisé avec certitude que l'un des doublets du quartet centré sur 8,16. La valeur indiquée : 8,26 est déduite de la valeur précédente en supposant que le couplage HB-NH n'a pas varié sensiblement par isomérisation (ce qui est conforme aux conclusions de l'étude référencée ci-dessus).

Au terme d'une étude de l'influence des solvants et de la température sur l'équilibre cis-trans d'aminopropénones et d'aminopropènethiones (marquage à l'azote 15), M.L. FILLEUX-BLANCHARD et G.J. MARTIN, (4) en collaboration avec des chercheurs du laboratoire, concluent que la forme énamine-thione est prédominante mais n'écartent pas l'éventualité d'un équilibre rapide énamine-thione $\rightleftharpoons$ imine-ènethiol fortement déplacé vers l'énamine-thione.

En cours de travail D. LEAVER (6) a publié la synthèse de quelques aminopropènethiones. Cet auteur retient aussi la structure énamine-thione en se basant sur la similitude des spectres ultra-violet et visible de l'anilino-3 phényl-1 propène-2 thione-1 et de la N-méthylanilino-3 phényl-1 propène-2 thione-1 pour laquelle la tautomérie est impossible.

Les arylaminopropènethiones obtenues se présentent sous forme de cristaux rouges : leurs points de fusion et les rendements de leurs préparations sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

ARYLAMINO-3 ARYL-1 PROPENE-2 THIONES-1.



Ar	NHAr'	F°C	Rdt %
Phényle	Anilino	108-109 (6) : 106	33
p-Bromophényle	Anilino	140-143	62
p-Méthylphényle	Anilino	128-130	53
p-Méthoxyphényle	Anilino	134-135	55
Phényle	o-Toluidino	84-85	29
p-Bromophényle	o-Toluidino	115-116	40
p-Méthylphényle	o-Toluidino	92-93	62
p-Méthoxyphényle	o-Toluidino	142-144	54
Phényle	p-Toluidino	142-145	51
p-Bromophényle	p-Toluidino	171-174	64
p-Méthylphényle	p-Toluidino	156-159	53
p-Méthoxyphényle	p-Toluidino	160-162	65
Phényle	o-Anisidino	72-74	52
p-Bromophényle	o-Anisidino	112-113	45
p-Méthylphényle	o-Anisidino	88-89	43
p-Méthoxyphényle	o-Anisidino	121-122	45
Phényle	p-Anisidino	149	35
p-Bromophényle	p-Anisidino	163-167	46
p-Méthylphényle	p-Anisidino	147-149	50
p-Méthoxyphényle	p-Anisidino	171	41

PARTIE EXPERIMENTALE

AMINO-3 ARYL-1 PROPENE-2 THIONES-1.

A 6,6 g de sulfate de p-méthoxyphényl-3 dithiolylium en suspension dans 120 cm³ d'éthanol, on ajoute en agitant 4,1 g d'aniline (2 moles d'amine pour 1 mole de sel). L'addition terminée, on poursuit l'agitation pendant 1 h 30. La solution rougit, la teinte devenant de plus en plus foncée. On place la solution au réfrigérateur à - 20°. L'aminopropènethione précipite. On essore le précipité et on le sèche après un lavage à l'eau destiné à éliminer le sulfate d'amine et le sel de dithiolylium qui n'a éventuellement pas réagi. On dissout la produit brut (5,12 g) dans le benzène. La solution est chromatographiée ensuite sur alumine neutre Prolabo désactivée par 5 % d'eau.

Après concentration, la première fraction de chromatographie laisse déposer du soufre. Les fractions suivantes, très colorées, contiennent l'aminopropènethione. Les aminopropènethiones dérivées des amines aromatiques sont nettement moins fixées sur l'alumine que celles dérivées des amines aliphatiques ; on procède à leur élution par le benzène sans avoir recours à l'éthanol. Après distillation du benzène, l'aminopropènethione est cristallisée, puis recristallisée plusieurs fois dans l'éthanol. L'anilino-3 p-méthoxyphényl-1 propène-2 thione-1 se présente sous forme de fines plaquettes rouge vif fondant à 134-135°. Rdt = 55 %.

Les amino-3 aryl-1 propène-2 thiones-1 rassemblées dans les tableaux III à VII ont été obtenues suivant un mode opératoire identique.

ANILINO-3 p-METHOXYPHENYL-1 PROPENE-2 ONE-1.

Cette aminopropénone a été obtenue par action du chlorhydrate d'aniline sur le p-méthoxyphényl-3 oxo-3 propanal sodé. A 10 g de ce dérivé sodé en solution dans 200 cm³ d'eau

tiède, on ajoute 6,5 g de chlorhydrate d'aniline. On porte la solution à 60° et on la maintient 10 minutes à cette température. Après refroidissement énergique de la solution précédente, le précipité obtenu est essoré, longuement lavé à l'eau puis séché. Après cristallisation dans l'éthanol, on obtient des aiguilles jaune pâle fondant à 152-159° avec un rendement quantitatif.

Analyse : $C_{16}H_{15}NO_2$: Calc. % C 75,87 H 5,97 N 5,53
Tr. % 76,07 5,94 5,91

(échantillon A)

Un échantillon des cristaux précédents fondant à 152-159° est soumis à deux dissolutions et cristallisations successives dans le benzène. On obtient des cristaux jaunes $F = 128-130^\circ$. (Echantillon B) soumis à une nouvelle analyse.

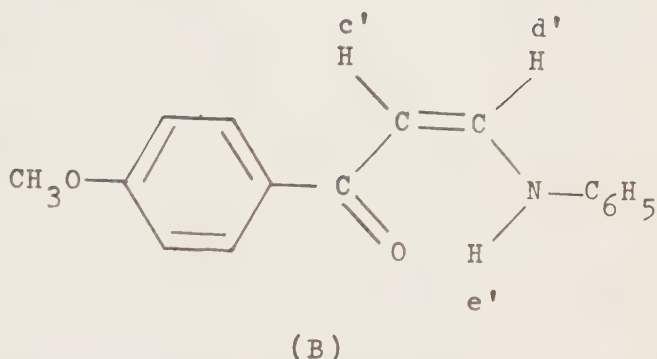
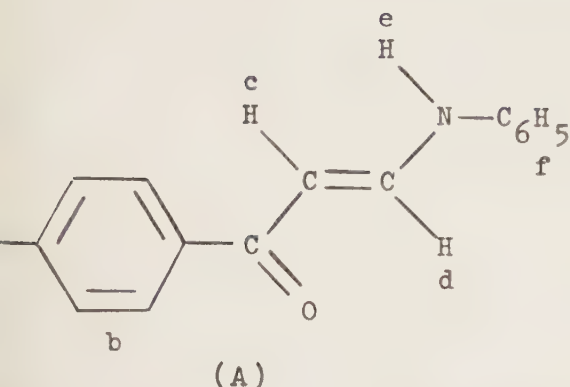
Calc. %	C	75,87	H	5,97	N	5,53
Tr. %		76,11		5,81		5,39

Spectre de RMN de l'échantillon B ($F = 129-131^\circ$).

(solvant : deutérochloroforme)

3,85 10^{-6}	singulet méthoxy.
5,98 10^{-6}	doublet proton éthylénique proche du CO ($J = 8$ Hz).
6,95 10^{-6}	doublet protons benzéniques en méta du CO ($J = 9$ Hz).
7,47 10^{-6}	2 doublets proton éthylénique proche de l'azote ($J = 12$ Hz).
7,1 à 7,75 10^{-6}	multiplet protons benzéniques anilino ($J = 9$ Hz).
7,95 10^{-6}	doublet des protons benzéniques en ortho du CO ($J = 9$ Hz).
12,1 10^{-6}	Massif proton lié à l'azote.

Spectre de RMN du mélange des échantillons A et B.



ant : di-	3,82 10 ⁻⁶	singulet 3 protons du méthoxy.
lsulfoxide)	6,06 10 ⁻⁶	douplet 1 proton éthylénique c' (J = 8 Hz).
	6,42 10 ⁻⁶	douplet 1 proton éthylénique c. (J = 12,5 Hz).
	7,78 10 ⁻⁶	2 doublets 1 proton éthylénique d' (J _{Hd'-He'} = 12 Hz).
	8,16 10 ⁻⁶	douplet partie proton éthylénique d.
	6,99 10 ⁻⁶	douplet protons aromatiques b 3,5
et 7,92 10 ⁻⁶		douplet protons aromatiques b 2,6 (J = 9 Hz)
	7,13 10 ⁻⁶	Multiplet cinq protons aromatiques f.
	à 7,46 10 ⁻⁶	

SULFURATION DE L'ANILINO-3 p-METHOXYPHENYL-1

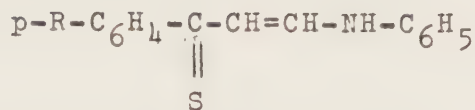
PROPENE-2 ONE-1.

A 1 g d'aminopropénone (B) fondant à 128-131° en solution dans 12 cm³ de sulfure de carbone, on ajoute 2 g de pentasulfure de phosphore. La coloration rouge apparaît instantanément, à froid. On chauffe sous reflux pendant 3 heures pour compléter la réaction. On chasse le sulfure de carbone et on introduit dans le ballon de réaction, 100 cm³ d'eau saturée de bicarbonate de sodium. Le résidu solide, en suspension dans l'eau, est alors extrait plusieurs fois au benzène. Les extraits benzéniques sont lavés abondamment à l'eau, séchés sur sulfate de sodium et concentrés. On achève la purification par chromatographie sur alumine. On recueille finalement 0,05 g de cristaux rouges fondant à 131-134°. Rdt = 5 %.

Les spectres infrarouges du composé obtenu ci-dessus et de l'anilino-3 p-méthoxyphényl-1 propène-2 thione-1 fournie par la réaction de l'aniline sur le sel de dithiolylum, sont identiques.

TABLEAU III

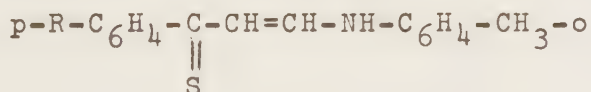
ANILINO-3 ARYL-1 PROPENE-2 THIONES-1.



	F°	Rdt %	Analyse
108-109	33	C ₁₅ H ₁₃ NS	: Calc. % : C 75,28 H 5,47 Tr. : 75,27 5,64
140-143	62	C ₁₅ H ₁₂ BrNS	: Calc. % : C 56,61 H 3,80 N 4,40 Tr. : 56,81 3,85 4,55
128-130	53	C ₁₆ H ₁₅ NS	: Calc. % : C 75,88 H 5,96 N 5,51 Tr. : 75,74 5,80 5,62
134-135	55	C ₁₆ H ₁₅ NOS	: Calc. % : C 71,34 H 5,61 Tr. : 71,37 5,51

TABLEAU IV

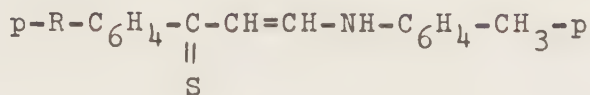
ARYL-1 o-TOLUIDINO-3 PROPENE-2 THIONES-1.



R	F°	Rdt %	Analyse
	84-85	29	C ₁₆ H ₁₅ NS : Calc. % : C 75,88 H 5,96 Tr. : 75,82 5,99
	115-116	40	C ₁₆ H ₁₄ BrNS : Calc. % : C 57,83 H 4,25 Tr. : 57,72 4,07
	92-93	62	C ₁₇ H ₁₇ NS : Calc. % : C 76,36 H 6,41 N 5,24 Tr. : 76,50 6,43 5,18
	142-144	54	C ₁₇ H ₁₇ NOS : Calc. % : C 72,05 H 6,05 N 4,94 Tr. : 72,20 6,07 4,94

TABLEAU V

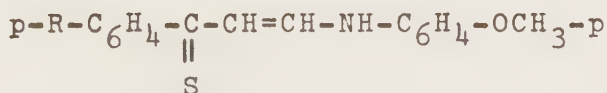
ARYL-1 p-TOLUIDINO-3 PROPENE-2 THIONES-1.



	F°	Rdt %	Analyse
	142-145	51	C ₁₆ H ₁₅ NS : Calc. % : C 75,88 H 5,96 Tr. : 76,03 5,91
	171-174	64	C ₁₆ H ₁₄ BrNS : Calc. % : C 57,83 H 4,25 Tr. : 58,02 4,29
	156-159	53	C ₁₇ H ₁₇ NS : Calc. % : C 76,36 H 6,41 Tr. : 76,10 6,29
	160-162	65	C ₁₇ H ₁₇ NOS : Calc. % : C 72,05 H 6,05 Tr. : 72,10 6,05

TABLEAU VI

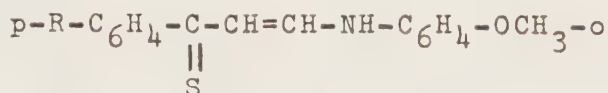
p-ANISIDINO-3 ARYL-1 PROPENE-2 THIONES-1.



	F°	Rdt %	Analyse
	149	35	C ₁₆ H ₁₅ NOS : Calc. % : C 71,34 H 5,61 Tr. : 71,51 5,62
	163-167	46	C ₁₆ H ₁₄ BrNOS : Calc. % : C 55,18 H 4,05 N 4,02 Tr. : 54,97 3,95 3,94
	147-149	50	C ₁₇ H ₁₇ NOS : Calc. % : C 72,05 H 6,05 Tr. : 72,12 6,24
	171	41	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂ S : Calc. % : C 68,19 H 5,72 Tr. : 68,18 5,62

TABLEAU VII

o-ANISIDINO-3 ARYL-1 PROPENE-2 THIONES-1.

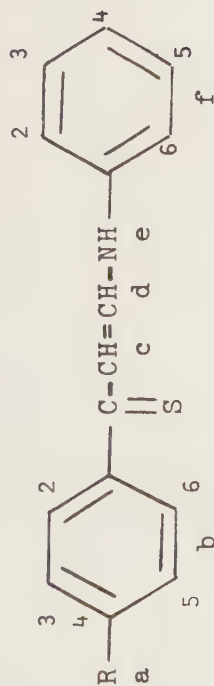


F°	Rdt %	Analyse
72-74	52	C ₁₆ H ₁₅ NOS : Calc. % : C 71,34 H 5,61 Tr. : 71,25 5,71
112-113	45	C ₁₆ H ₁₄ BrNOS : Calc. % : C 55,18 H 4,05 Tr. : 55,38 4,26
88-89	43	C ₁₇ H ₁₇ NOS : Calc. % : C 72,05 H 6,05 N 4,94 Tr. : 72,12 6,08 4,96
121-122	45	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂ S : Calc. % : C 68,19 H 5,72 Tr. : 68,17 5,43

SPECTRES DE R.M.N.

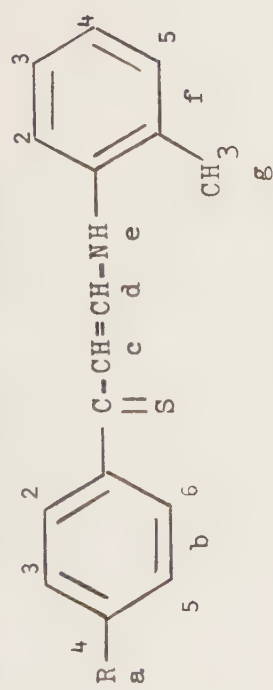
Nous donnons le détail des spectres de R.M.N. dans les tableaux suivants (VIII à XII). Le solvant est le deutérochloroforme. Les déplacements chimiques sont évalués en p.p.m. par rapport au signal du tétraméthylsilane, les constantes de couplages en Hertz.

Pour les systèmes AA'BB', dans les cas où $\frac{\Delta\nu}{J} \leq 3$ les valeurs des déplacements chimiques sont corrigées. Dans tous les autres cas, les valeurs $\Delta\nu$ étant très supérieures aux valeurs de J, les systèmes AA'BB' seront interprétés comme des systèmes A₂X₂.



R	^a (CH ₃ ou CH ₃ O)	c	d	Jcd	Jde	b et f	e
H		6,70 (d)	7,80 (2d)	8	13	7,08 à 7,58 (m) b-3,4,5 et f 7,69 à 8,05 (m) b-2,6	15,4 (mas)
Br		6,68 (d)	7,84 (2d)	8	13	7,51 et 7,70 (2d) : AA'BB', J = 9 7,03 à 7,50 f (m) empiétant sur (2d) ci-dessus	15,2 (mas)
CH ₃	2,35 (s)	6,71 (d)	7,80 (2d)	8	13	7,20 et 7,80 b-2,3,5,6 (2d) : AA'BB', J = 8,5 7,00 à 7,66 f (m) empiétant sur (2d) ci-dessus	15,4 (mas)
CH ₃ O	3,84 (s)	6,68 (d)	7,80 (2d)	8	13	6,88 et 7,88 b-2,3,5,6 (2d) : AA'BB', J = 9 7,08 à 7,50 f (m)	15,15 (mas)

* valeurs corrigées.



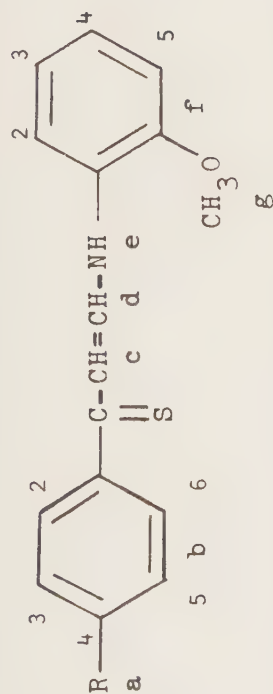
R	a (CH ₃ ou CH ₃ O)	g	c	d	Jcd	Jde	b et f	e
H		2,46 (s)	6,81 (d)	7,94 (2d)	8	13	7,06 à 7,66 b-3,4,5 et f (m) 7,66 à 8,08 b-2,6 (m) empiétant sur (2d) d	15,15 (mas)
Br		2,35 (s)	6,61 (d)	7,80 (2d)	8	13	*7,47 et 7,66 b-2,3,5,6 (2d) : AA'BB' J = 9 6,83 à 7,33 f (m)	15,25 (mas)
CH ₃	2,35 (s)	2,44 (s)	6,77 (d)	7,88 (2d)	8	12,5	7,02 à 7,60 b-3,5 et f (m) 7,60 à 8,11 b-2,6 (m) empiétant sur (2d) d	15,0 (mas)
CH ₃ O	3,85 (s)	2,47 (s)	6,78 (d)	7,89 (2d)	8	13	6,90 et 7,91 b-2,3,5,6 (2d) : AA'BB' J = 9 7,08 à 7,48 f (m)	14,9 (mas)

* valeurs corrigées.



R	^a (CH ₃ ou CH ₃ O)	g	c	d	Jcd	Jde	b et f	e
H		2,33 (s)	6,70 (d)	7,82 (2d)	8	12,5	7,06 à 7,56 b-3,4,5 et f (m) 7,56 à 8,05 b-2,6 (m) empiétant sur (2d) d * 7,53 et 7,72 b-2,3,5,6 (2d): AA'BB', J = 9 7,10 à 7,39 f (m)	15,4 (mas)
Br		2,36 (s)	6,68 (d)	7,85 (2d)	8	13	7,21 et 7,80 b-2,3,5,6 (2d): AA'BB', J = 8,5 7,00 à 7,53 f (m) empiétant sur (2d)	15,5 (mas)
CH ₃	2,35 (s)	2,33 (s)	6,71 (d)	7,81 (2d)	8	12,5	6,87 et 7,85 b-2,3,5,6 (2d): AA'BB', J = 9 7,14 quasi (s)	15,45 (mas)
CH ₃ O	3,83 (s)	2,33 (s)	6,65 (d)	7,77 (2d)	8	13		15,2 (mas)

* valeurs corrigées.



R	a (CH ₃ ou CH ₃ O)	g	c	d	Jcd	Jde	b et f	e
H		3,93 (s)	6,78 (d)	7,94 (2d)	8	14	6,93 à 7,77 b-3,4,5 et f (m) 7,77 à 8,18 b-2,6 (m) empiétant sur (2d) d	15,1 (mas)
Br		3,96 (s)	6,70 (d)	7,85 (2d)	8	14	* 7,50 et 7,70 b-2,3,5,6 (2d):AA'BB',J = 9 6,82 à 7,86 f (m) empiétant sur (2d)	15,0 (mas)
CH ₃	2,36 (s)	3,96 (s)	6,79 (d)	7,89 (2d)	8	13,5	7,21 et 7,83 b-2,3,5,6 (2d):AA'BB',J = 8,5 6,94 à 7,55 f (m) empiétant sur (2d)	15,0 (mas)
CH ₃ O	3,83 (s)	3,86 (s)	6,73 (d)	7,81 (2d)	8	13	6,87 et 7,89 b-2,3,5,6 (2d):AA'BB',J = 9 6,92 à 7,66 f (m) empiétant sur (2d)	

* valeurs corrigées.



R	a (CH ₃ ou CH ₃ O)	g	c	d	Jcd	Jde	b et f	e
H		3,80 (s)	6,68 (d)	7,76 (2d)	7,5	13	6,91 et 7,19 f-2,3,5,6 (2d) : AA'BB', J = 9 7,20 à 7,63 b-3,4,5 (m) 7,63 à 8,01 b-2,6 (m)	15,55 (mas)
Br		3,84 (s)	6,68 (d)	7,82 (2d)	8	12,5	* 6,98 et 7,23 f-2,3,5,6 (2d) : AA'BB', J = 9 * 7,54 et 7,73 b-2,3,5,6 (2d) : AA'BB', J = 9	15,6 (mas)
CH ₃	2,37 (s)	3,83 (s)	6,73 (d)	7,83 (2d)	8	12,5	* 6,97 et 7,22 f-2,3,5,6 (2d) : AA'BB', J = 9 7,21 et 7,82 b-2,3,5,6 (2d) : AA'BB', J = 9	15,55 (mas)
CH ₃ O	3,86 ou 3,88 (d)	3,88 ou (d) 3,86	6,74 (d)	7,80 (2d)	8	13	* 6,98 et 7,25 f-2,3,5,6 (2d) : AA'BB', J = 9 6,99 et 7,96 b-2,3,5,6 (2d) : AA'BB', J = 9	15,5 (mas)

* valeurs corrigées.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - F. CLESSE.
Thèse, Nantes, 1970.
- 2 - E. BENARY.
Chem. Ber., 1930, 63, 1573.
- 3 - L.J. BELLAMY.
The Infrared spectra of Complex Molecules, John Wiley and sons, New-York, Edit. 1964, p. 46.
- 4 - M.L. FILLEUX-BLANCHARD, H. DURAND, M.T. BERGEON,
F. CLESSE, H. QUINIOU et G.J. MARTIN.
J. Mol. Structure, 1969, 3, 351.
- 5 - M. DEMUYNCK et J. VIALLE.
Bull. Soc. Chim., 1967, p. 2748.
- 6 - D. LEAVER, D.M. Mc KINNON et W.A.H. ROBERTSON.
J. Chem. Soc., 1965, p. 32.

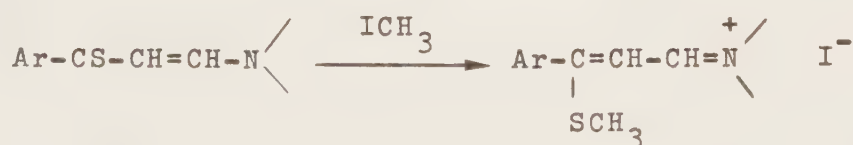
TROISIEME PARTIE

QUELQUES PROPRIETES CHIMIQUES DES VINYLOGUES DE THIO-
AMIDES : REACTIONS D'OXYDATION ; REACTIONS D'OXIMATION ;
REACTIONS DE TRANSAMINATION.

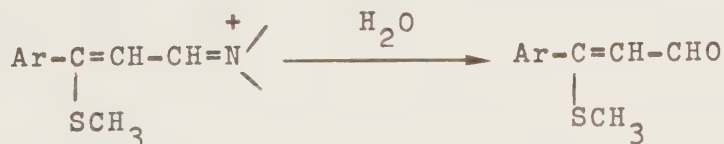
Les principales propriétés chimiques des vinylogues de thioamides étudiées à ce jour sont relatives à leur alkylation et à leur oxydation douce.

Alkylation.

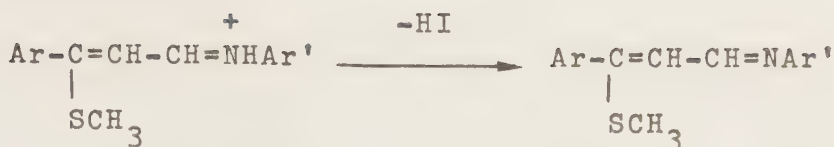
F. CLESSE a montré que l'action d'iodure de méthyle, sans solvant, sur les vinylogues de thioamides conduit à des dérivés correspondant à l'addition d'une mole d'iodure de méthyle :



Les iodures de N,N-dialkyliminium sont facilement hydrolysés en aryl-3 méthylthio-3 propénals, ce qui suffit à établir qu'il s'agit d'une S-alkylation :

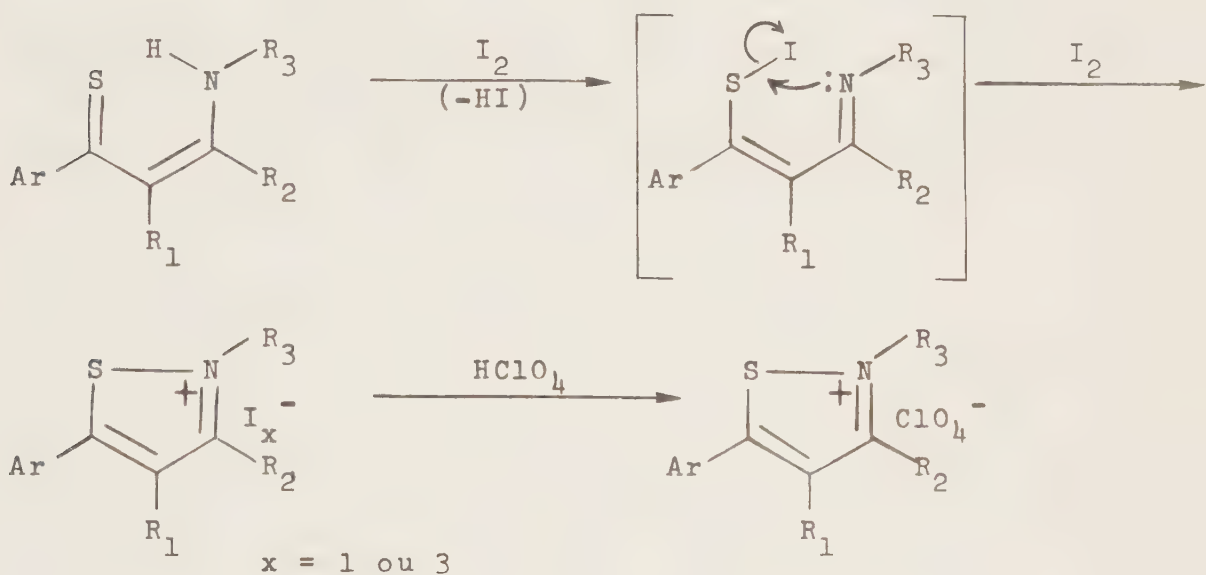


Lorsque les vinylogues de thioamides dérivent d'une arylamine primaire, l'iodure de méthyle fournit des iodures de N-aryliminium : ces composés sont difficilement hydrolysables mais perdent par contre, facilement, HI en milieu alcalin :



Oxydation douce.

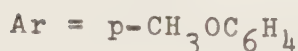
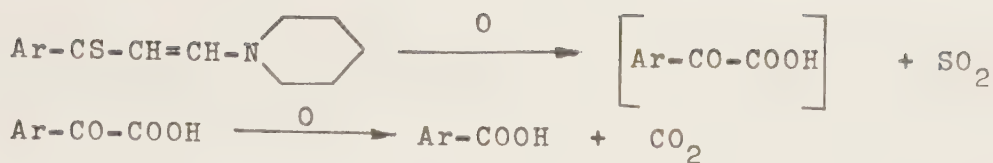
Au Canada, Mc KINNON et ROBACH (1) ont étudié l'action de l'iode sur les vinylogues de thioamides dérivés d'amines primaires, en solution alcoolique. Les auteurs ont ainsi isolé des iodures ou des triiodures d'isothiazolium généralement instables sous cette forme. Le traitement de ces sels par l'acide perchlorique les convertit en perchlorates d'isothiazolium stables :



En ce qui nous concerne, nous avons plus particulièrement examiné, l'oxydation, l'oximation et la transamination des vinylogues de thioamides.

1 - Oxydation par le permanganate de potassium et l'acide peracétique.

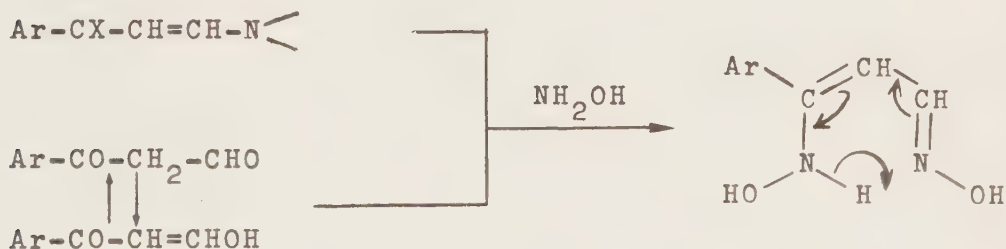
Le seul composé caractérisé avec certitude lors des divers essais d'oxydation de la p-méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propène-2 thione-1, aussi bien par le permanganate de potassium que par l'acide péracétique est l'acide anisique :



2 - Oximation.

a) Alkylaminopropènethiones.

L'hydroxylamine réagit sur la p-méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propène-2 thione-1, non seulement en attaquant le thiocarbonyle, mais en remplaçant aussi le groupe pipéridino par un groupe hydroxyamino (réaction de transamination de l'énamine). L'aminopropénone correspondante a le même comportement. On obtient dans les deux cas un composé qui a été identifié avec la dioxime du p-méthoxyphényl-3 oxo-3 propanal (*).



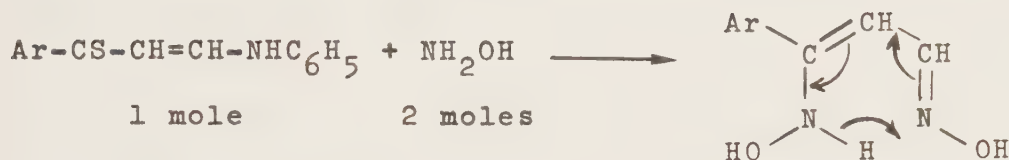
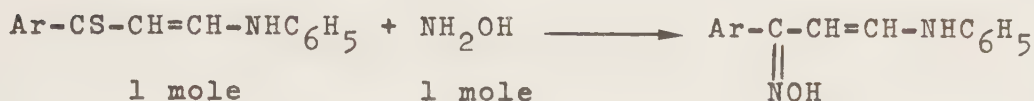
Nous avons observé la transamination dans tous nos essais : même en utilisant le composé thiocarbonylé et le chlorhydrate d'hydroxylamine en proportions équimoléculaires, nous n'avons pu isoler de monoxime.

b) Arylaminopropènethiones.

En proportions équimoléculaires, l'action de l'hydroxylamine sur l'anilino-3 p-méthoxyphényl-1 propène-2 thione-1 est limitée à l'oximation de la fonction thiocétonique. En employant deux moles de chlorhydrate d'hydroxylamine pour une mole d'aminopropènethione, la formation d'oxi-

Nous n'avons pas décelé la formation directe d'aryl-3(5) oxazole-1,2.

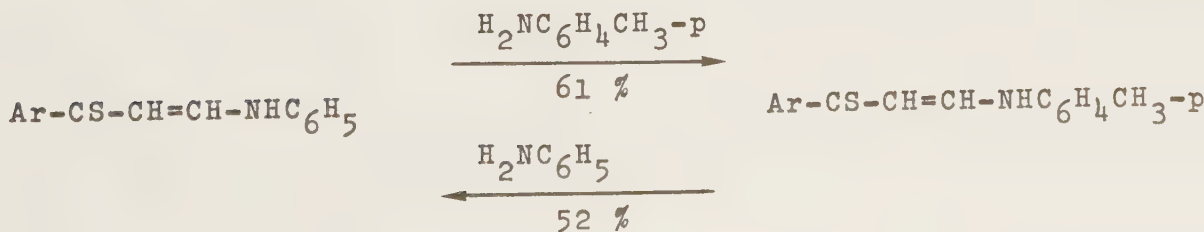
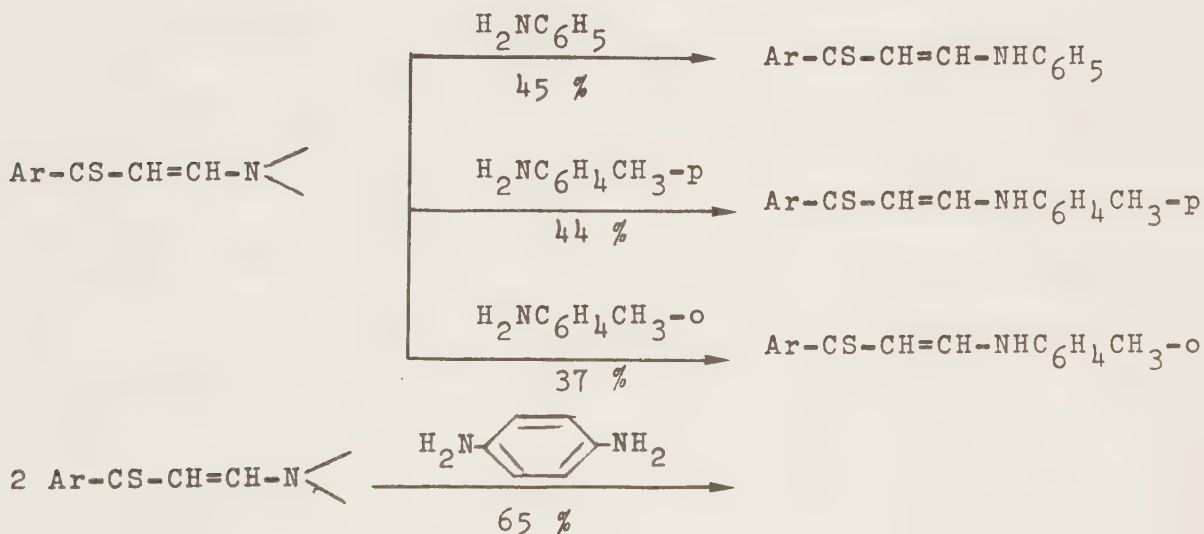
me est accompagnée comme précédemment de transamination de l'énamine, le radical hydroxyamino se substituant au radical anilino.



3 - Transaminations.

a) Par les arylamines.

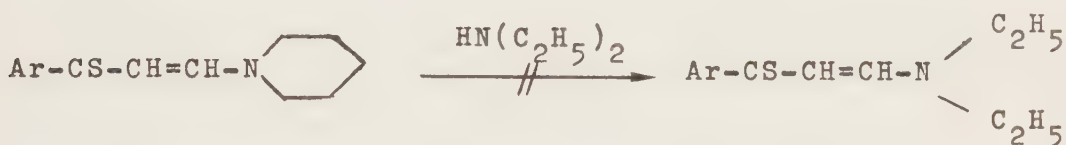
Les arylamines transaminent à la fois les alkylaminopropènethiones et les arylamino propènethiones.



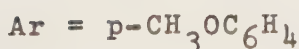
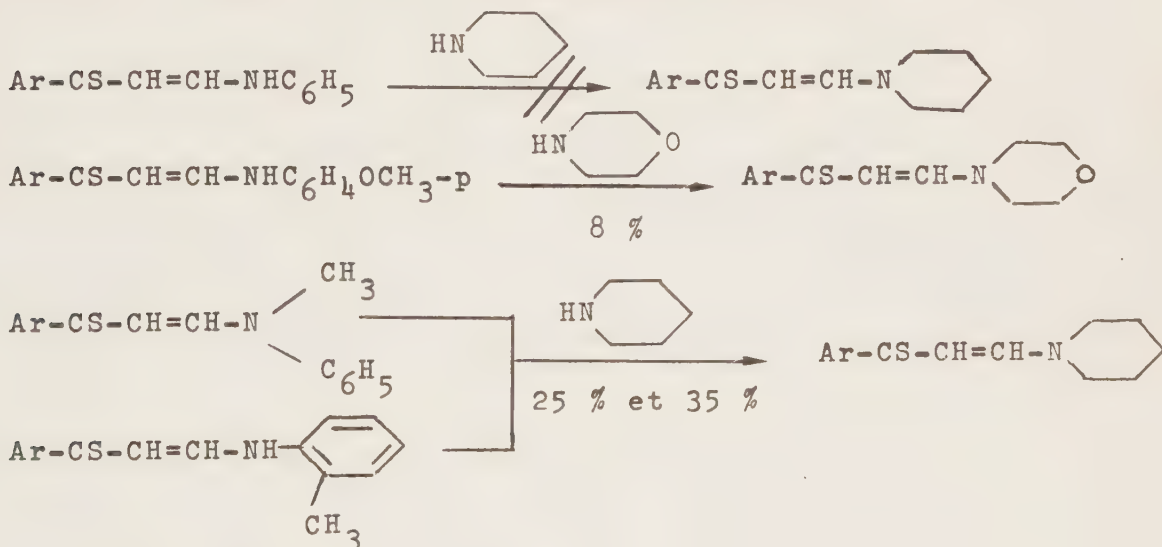
La transamination de la p-méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propènethione par la N-méthylaniline a toutefois échoué.

b) Par les alkylamines.

Nous n'avons pas obtenu de transamination des alkylaminopropènethiones par les alkylamines.



Les alkylamines ne transaminent que très faiblement les arylaminopropènethiones sauf si, apparemment, celles-ci sont encombrées au niveau de l'azote et que la nouvelle molécule bénéficie d'un "soulagement stérique" /



En résumé, les arylamines provoquent des transaminations généralisées : elles se substituent aux alkylamines et s'échangent facilement entre elles dans les arylaminopropènethiones.

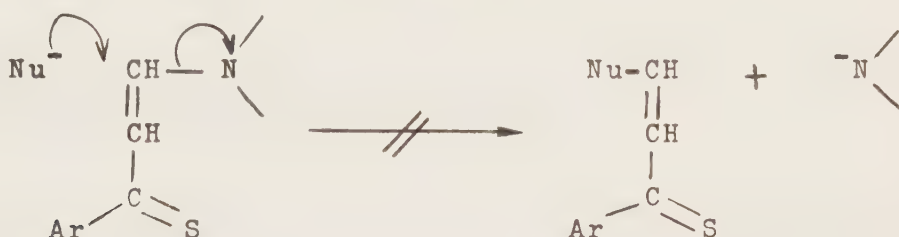
Les alkylamines ne semblent pas s'échanger dans les alkylaminopropènethiones et ne transaminent notablement que les arylaminopropènethiones encombrées.

Il a été mentionné par ailleurs (2) que les aminopropènethiones sont relativement stables à l'égard des bases fortes.

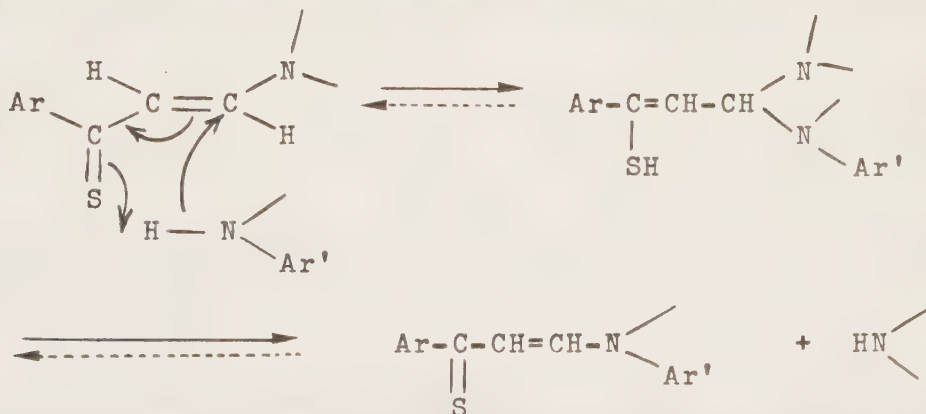
La réactivité des agents nucléophiles vis-à-vis des aminopropènethiones semble donc croître des bases fortes aux arylamines :



Il semble donc que l'on puisse écarter l'éventualité de substitutions nucléophiles :



L'explication la plus vraisemblable des réactions ci-dessus est celle de réactions d'addition 1-4 provoquées par l'attaque d'un hydrogène acide (hydrogènes liés à l'azote plus acides lorsqu'ils appartiennent à une arylamine plutôt qu'à une alkylamine) sur le thiocarbonyl de l'aminopropènethione de structure éthylénique trans. Cette réaction d'addition est suivie d'une réaction d'élimination :



Comme on l'a vu (deuxième partie), les solvants basiques ont tendance à rompre les chélation intramoléculaires des aminopropènethiones cis et à provoquer leur isomérisation en trans : l'amine sera finalement opposée à la forme trans prédominante de l'aminopropènethione.

PARTIE EXPERIMENTALE

A - OXIMES.

I - Réaction du chlorhydrate d'hydroxylamine sur la p-méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propènethione-1.

A 2,6 g (0,01 mole) de p-méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propènethione-1 et 0,7 g (0,01 mole) de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 200 cm³ d'éthanol, on ajoute 1,2 g d'acétate de sodium dissous dans le minimum d'eau. Le mélange est maintenu à ébullition sous reflux pendant 11 heures. Après avoir été ramenée à 50 cm³ par concentration, la solution alcoolique est diluée par 100 cm³ d'eau. L'aminopropènethione qui n'a pas réagi précipite (0,8 g). Le filtrat est alors extrait par de l'éther. On chasse l'éther ; on recueille 1,2 g de dioxime, qui se présente sous la forme de cristaux blancs fondant à 119° après deux cristallisations dans le benzène.

Analyse : $C_{10}H_{12}N_2O_3$: Calc. % C 57,68 H 5,81 N 13,45
Tr. 57,60 5,94 13,37

II - Réaction du chlorhydrate d'hydroxylamine avec la p-méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propénone-1.

Le mode opératoire est identique au précédent à partir de 0,01 mole de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 0,01 mole de propénone. Le reflux est maintenu 2 heures. On recueille 1,4 g de dioxime brute après deux cristallisations ; on isole des cristaux blancs fondant à 118°.

III - Réaction du chlorhydrate d'hydroxylamine avec le p-méthoxyphényl-3 oxo-3 propanal.

Le dérivé sodé de l'aldéhyde β -cétonique, préparé comme il est indiqué au chapitre 1, est acidifié. L'oximation conduite comme précédemment donne également des cristaux blancs fondant à 118°.

Les spectres d'absorption infrarouge des trois échantillons de dioxime obtenus respectivement à partir de la p-méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propènethione-1, la p-méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propénone-1 et du p-méthoxyphényl-3 oxo-3 propanal sont identiques.

IV - Monoxime de l'anilino-3 p-méthoxyphényl-1 propènethione-1.

2,7 g d'aminopropènethione (0,01 mole), 0,7 g de chlorhydrate d'hydroxylamine (0,01 mole) et 1,4 g d'acétate de sodium, en solution dans 200 cm³ d'éthanol à 95°, sont chauffés sous reflux pendant 8 heures. Le mélange réactionnel est réduit à 50 cm³ puis dilué par 100 cm³ d'eau. Le précipité marron obtenu est essoré, lavé à l'eau, cristallisé plusieurs fois dans l'éthanol puis l'acétate d'éthyle. On obtient des cristaux blancs fondant à 226-227° - Rdt 55 %.

Analyse : C₁₆H₁₆N₂O₂ : Calc. % C 71,64 H 5,97 N 10,45
Tr. 71,46 6,16 10,61

V - Dioxime de l'anilino-3 p-méthoxyphényl-1 propènethione-1.

La manipulation précédente est reproduite exactement dans les mêmes conditions, mais en utilisant 0,005 mole de propènethione pour 0,01 mole de chlorhydrate d'hydroxylamine. On isole ainsi 0,735 g de dioxime brute (Rdt 66 %). Après cristallisation dans un mélange de benzène (3 parties) et d'éther de pétrole (1 partie), on isole des cristaux blancs fondant à 117°5.

Le spectre d'absorption infrarouge de ce composé est identique à celui de la dioxime du p-méthoxyphényl-3 oxo-3 propanal.

B - TRANSAMINATIONS.

0,5 g d'aminopropènethione, 5 cm³ d'amine dans 100 cm³ d'éthanol sont maintenues en ébullition pendant 4 heures. Après distillation de l'alcool, la solution benzénique du résidu est chromatographiée sur alumine.

Lorsque la transamination n'a pas eu lieu, on récupère, en général, le produit de départ.

Dans le cas de la réaction de la phénylènediamine sur la p-méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propène-2 thione-1, le produit brut a cristallisé dans l'alcool. Après essorage, il s'est avéré insoluble dans le benzène. Un lavage prolongé avec du benzène a permis de le purifier. A partir de 1 g de propènethione et 0,2 g de phénylènediamine, on isole 0,57 g de cristaux grenat. F = 232-234° - Rdt 65 %.

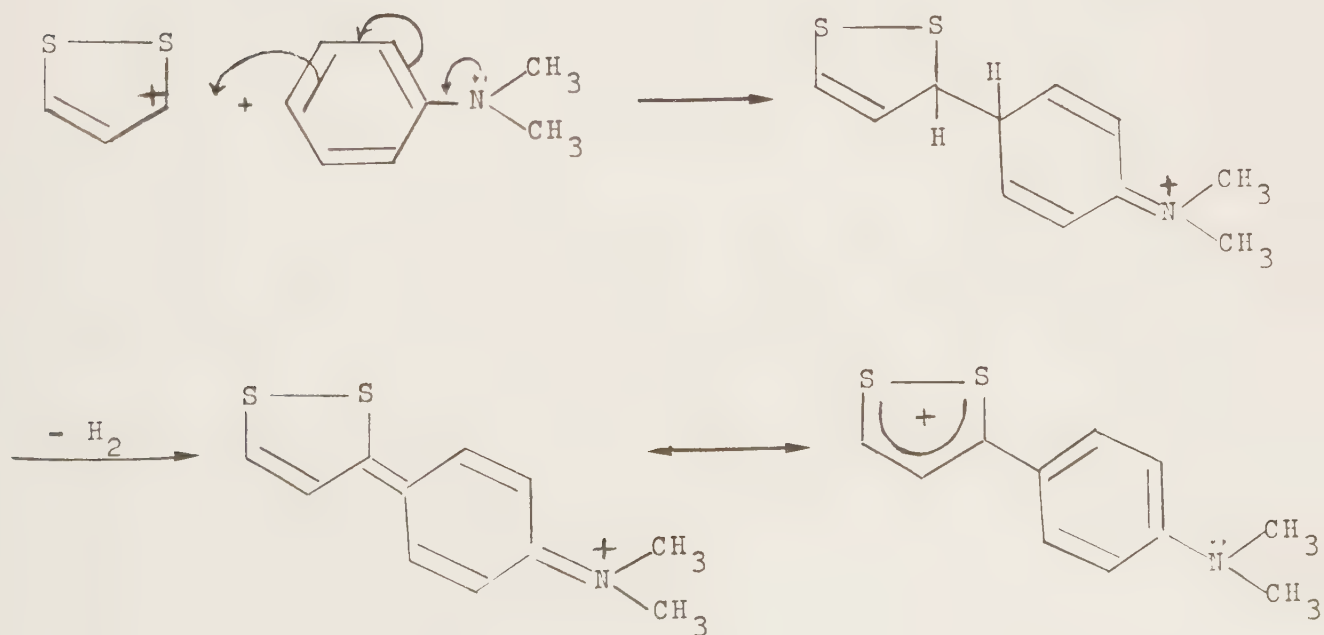
<u>Analyse</u> : C ₂₆ H ₂₄ O ₂ N ₂ S ₂ :	Calc. %	C 67,79	H 5,25
	Tr.	67,66	5,38

QUATRIEME PARTIE

CHAPITRE I : REACTIONS DES SELS D'ARYL-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM, EN PRESENCE DE TRIETHYLAMINE, EN MILIEU HYDROETHANOLIQUE.

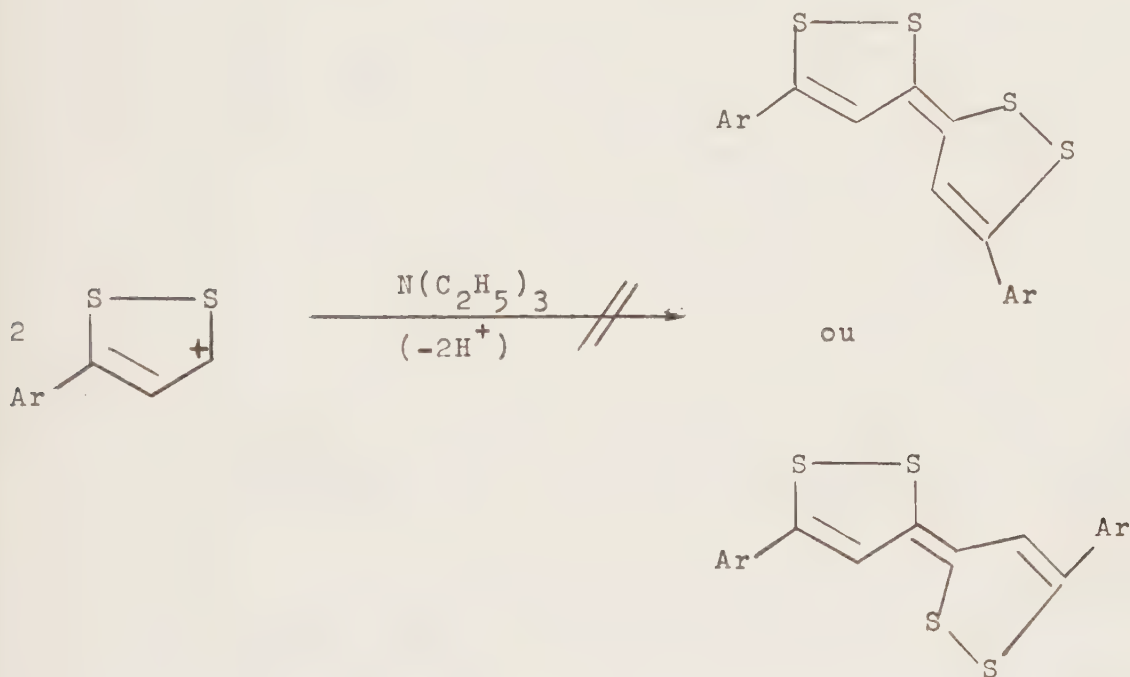
Après avoir étudié l'action des sulfates acides d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium sur les amines primaires et secondaires, nous avons examiné leur comportement à l'égard des amines tertiaires.

KLINGSBERG (1) a montré que la N,N-diméthylaniline réagissait sur les sels de dithiolylium en substituant le cycle dithiolique:

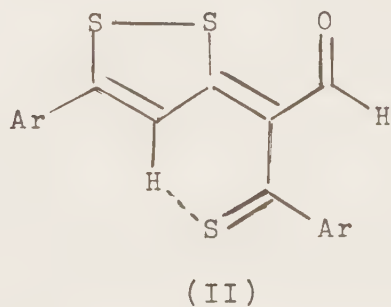
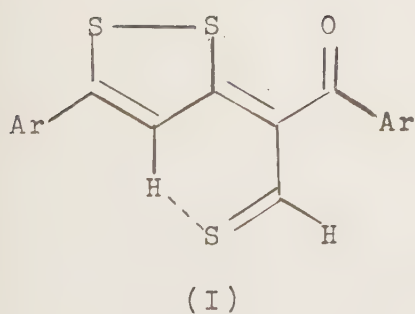


Dans un domaine voisin, WANZLICK (2), en 1967, a traité certains sels de thiazolium par les bases et mis en évidence la formation de carbènes. Les carbènes se dimérisent ; l'oxydation des dimères par le soufre fournit ultérieurement des thiazoethiones-2.

Nous pouvions espérer des résultats similaires en opposant la triéthylamine aux sulfates acides d'aryl-3 dithiolylum, en solution hydroéthanolique.

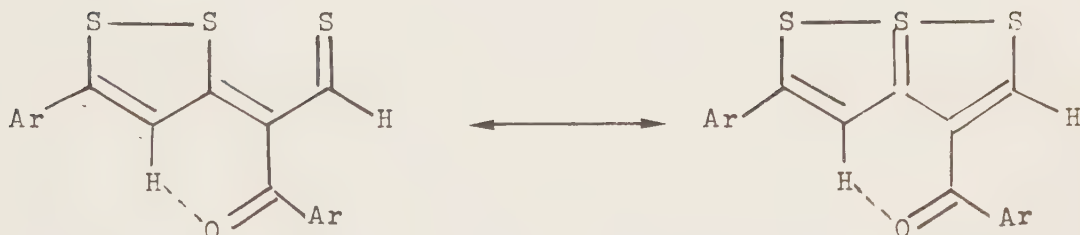


En réalité, nous n'avons pas obtenu les dimères ci-dessus : les composés nettement prépondérants, isolés après réaction, répondent à la formule $Ar_2C_6H_2OS_3$. Les structures suivantes paraissaient les plus vraisemblables.





(III)



(IV)

La fonction aldéhyde (ou cétone) a été mise en évidence par formation de monoxime. Les monoximes ont pour formule $\text{Ar}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NOS}_3$: l'oximation porte sur la fonction carbonylée avec conservation des trois atomes de soufre.

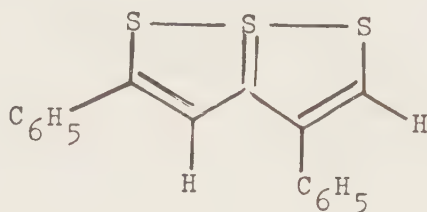
Les spectres infrarouges (KBr) permettent de relever une absorption intense entre $1\,650$ et $1\,655\text{ cm}^{-1}$. On peut ainsi écarter les structures (I) et (II) : la forte interaction du carbonyle avec le cycle dithiolique abaisse généralement la fréquence correspondante vers $1\,540 - 1\,550\text{ cm}^{-1}$ (3,4) :



(I), (II)

Les spectres de RMN des composés étudiés comportent deux singulets à $9,8 - 9,9 \cdot 10^{-6}$ et $10,0 - 10,1 \cdot 10^{-6}$. Dans chaque spectre les deux singulets peuvent être attribués aux deux protons n'appartenant pas aux substituants arylés.

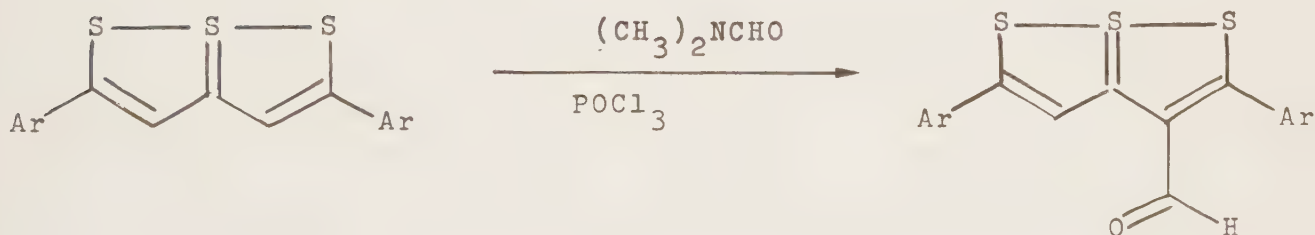
Pour faire un choix entre les structures (III) et (IV), nous avons enregistré le spectre de RMN du diphenyl-3,5 trithia-1,6,6a S^{IV} pentalène (V) * ; ce composé comporte comme (IV) deux hydrogènes en 2 et 4 du squelette trithiapentalénique.



(V)

Le spectre de (V) fait apparaître deux singulets à $8,06 \cdot 10^{-6}$ et $8,79 \cdot 10^{-6}$ correspondant aux deux protons trithiapentaléniques. Les écarts entre les positions relevées pour les composés étudiés et le composé (V) de référence rendent la structure (IV) peu vraisemblable. Les deux singulets relatifs à la structure (III) semblent donc pouvoir être attribués à l'hydrogène en position 4 fortement chélaté par l'oxygène du carbonyle et à l'hydrogène aldéhydique.

Nous verrons (chapitre suivant) que la structure (III) a été définitivement confirmée par formylation des diaryl-2,5 trithiapentalènes.

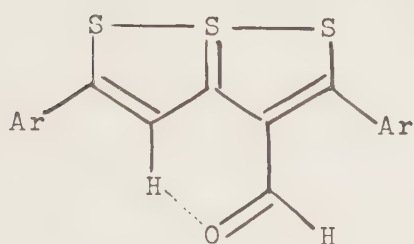


*) Nous optons pour cette numérotation du cycle trithiapentalénique afin de ne pas créer de confusion avec l'appellation donnée ultérieurement à (III). Le nom correct de (V) est : diphenyl-2,4 trithia-1,6,6a S^{IV} pentalène.

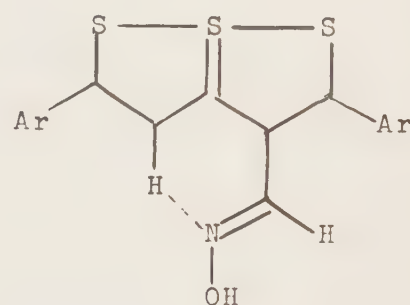
TABLEAU I

DIARYL-2,5 TRITHIA-1,6,6a S^{IV} PENTALENE-CARBALDEHYDES-3

ET LEURS OXIMES.



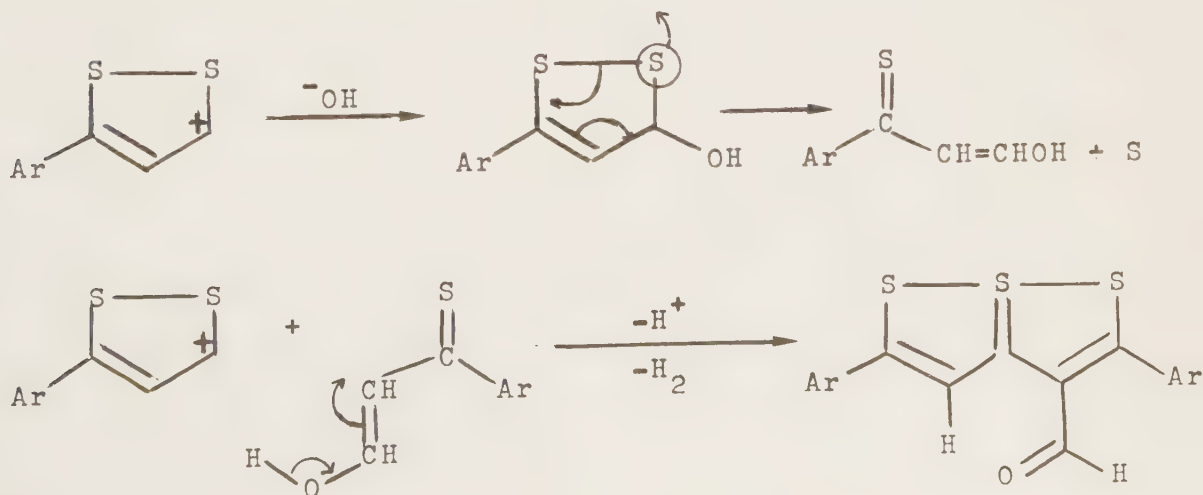
(III)



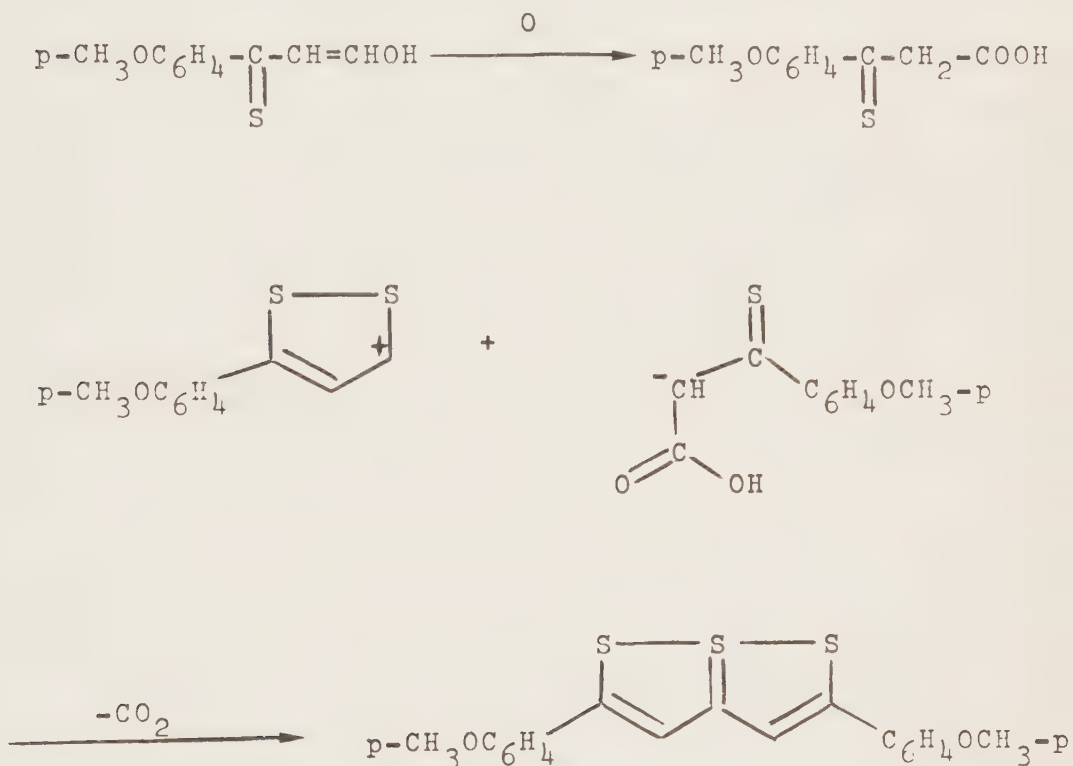
(VI)

Ar	(III)		(VI)	
	F°C	Rdt %	F°C	Rdt %
Phényle	125	8	205	45
p-Méthylphényle	146-147	16	208	70
p-Méthoxyphényle	150-152	12	199	85

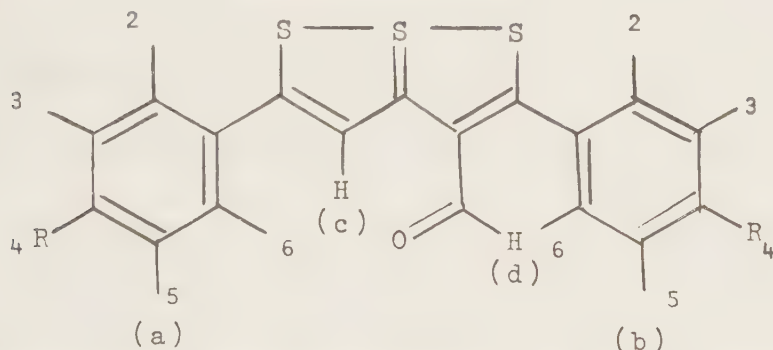
Les réactions initiales conduisant aux trithia-pentalène-carbaldéhydes peuvent, alors, se formuler ainsi :



Lorsque Ar est un groupement p-anisyle, nous avons isolé, à côté du trithiapentalène-carbaldéhyde, de petites quantités de di p-méthoxyphényl-2,5 trithiapentalène. Ce dernier composé peut provenir de la condensation de l'acide β -thiocétonique, résultant de l'oxydation de l'aldéhyde, sur le sel de dithiolylium :



CARBALDEHYDES-3.

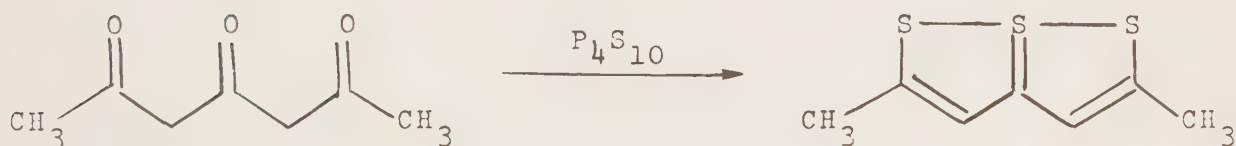


és	Déplacements chimiques x 10 ⁻⁶ et constantes de couplage.			
	CH ₃ ou CH ₃ O	cycle a	cycle b	protons c et d
		7,30 - 7,70 (m) 3 protons a - 3,4,5 7,70 - 8,10 (m) 2 protons a - 2,6	7,30 - 7,70 (m) 5 protons b - 2,3,4,5,6	9,87 (s) 10,10 (s)
H ₃	2,36 (s) 6 protons méthyle	7,22 (d) (J = 8 Hz) * 2 protons a - 3,5 7,79 (d) (J = 8 Hz) * 2 protons a - 2,6	7,26 (quasi s) 4 protons b - 2,3,5,6	9,83 (s) 10,00 (s)
H ₃ O	3,82 (s) 6 protons méthoxy	6,93 (d) (J = 9 Hz) * 2 protons a - 3,5 7,87 (d) (J = 9 Hz) * 2 protons a - 2,6	6,93 * (d) (J = 9 Hz) 2 protons b - 3,5 7,42 * (d) (J = 9 Hz) 2 protons b - 2,6	9,86 (s) 10,00 (s)

systèmes AA'BB' sont interprétés comme des systèmes A₂X₂.

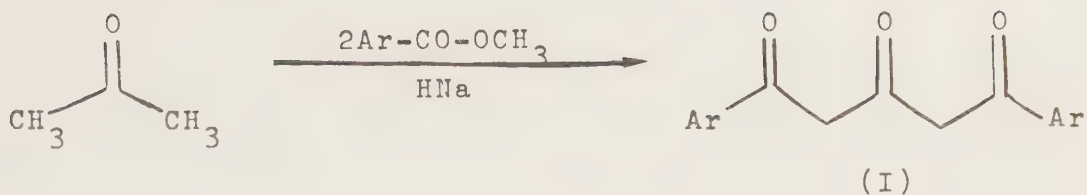
CHAPITRE II : FORMYLATION SELON VILSMEIER-HAACK DE TRITHIA-
1,6,6a S^{IV} PENTALENES SYMETRIQUEMENT SUBSTITUES EN 2 ET 5.

Les trithiapentalènes diversement substitués ont fait l'objet de nombreuses études (12 à 27). La sulfuration des β,δ -tricétones constitue notamment un moyen d'accès commode aux systèmes trithiapentaléniques. ARNDT et Coll. (12) obtinrent de cette façon, dès 1925, le premier trithiapentalène par action de pentasulfure de phosphore sur l'heptanetrione-2,4,6 :



Récemment STAVAUZ et LOZAC'H (6) ont développé la méthode de ARNDT, mettant à profit les progrès accomplis depuis 1960 par HAUSER et coll. (7 à 10) dans la synthèse des β,δ -tricétones. Ces derniers composés s'obtiennent assez généralement avec de bons rendements en monoacylant les β -dicétones ou diacylant les cétones par les esters méthyliques d'acides aryliques dans le diméthoxyéthane, en présence d'hydruure de sodium.

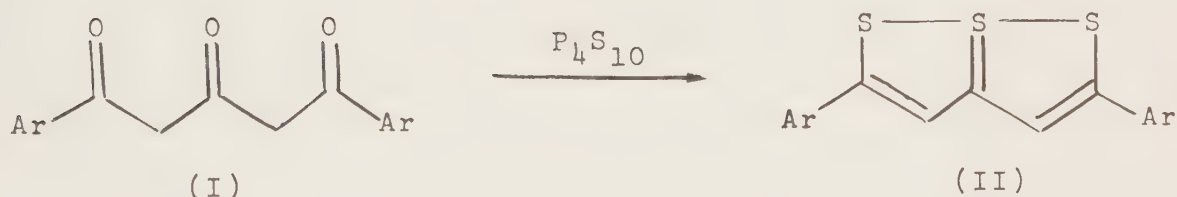
Nous avons préparé par cette méthode la diphényl-1,5 pentanetrione-1,3,5, la di-p-méthylphényl-1,5 pentanetrione-1,3,5 et la di-p-méthoxyphényl-1,5 pentanetrione-1,3,5.



Ar = C₆H₅ , p-CH₃C₆H₄ , p-CH₃OC₆H₄.

Les tricétones sont converties en trithiapentalènes par action du pentasulfure de phosphore, en solution benzénique, selon les indications de STAVAU et LOZAC'H (6).

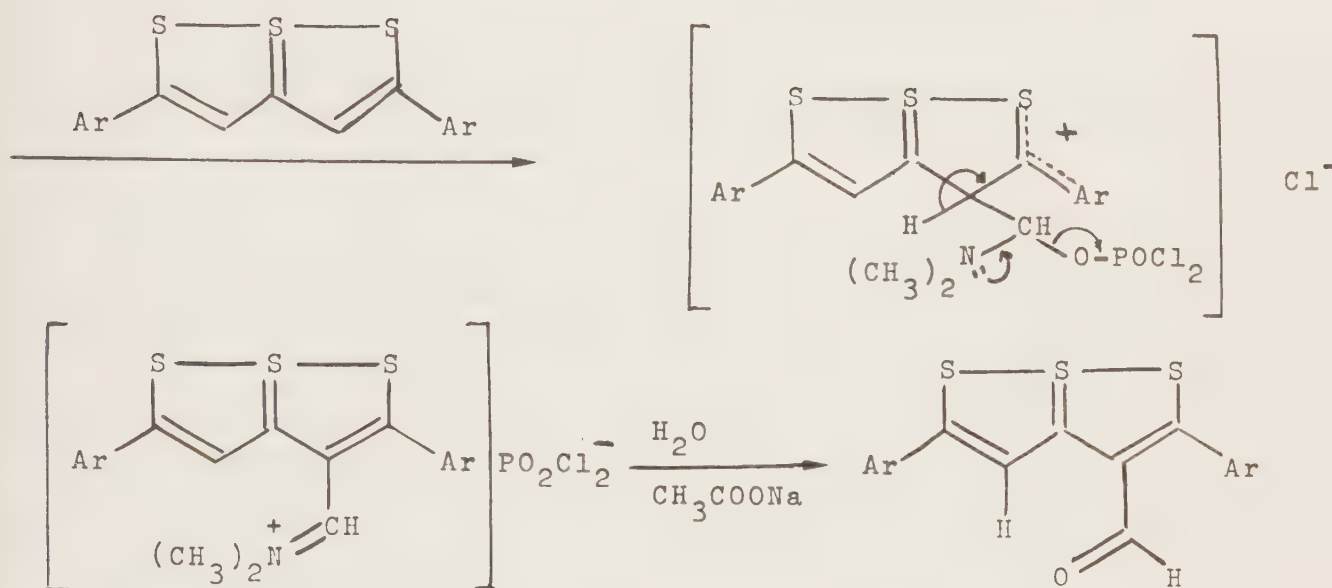
TABLEAU III



Ar	Tricétones (I)		Trithiapentalènes (II)	
	F°C, Réf.	Rdt %	F°C, Réf.	Rdt %
Phényle	106 (10)	60	166-167(13)	54
p-Méthylphényle	178	65	165 (19)	20
p-Méthoxyphényle	126-128(10)	25	220 (13)	24

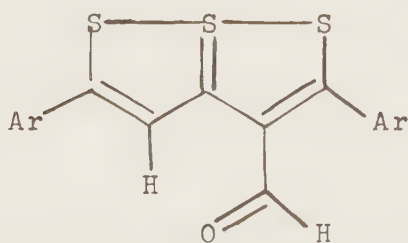
Les diaryl-2,5 trithiapentalènes précédents sont formylés selon VILSMEIER-HAACK (11) par la diméthylformamide en solution dans l'ortho-dichlorobenzène et en présence d'oxychlorure de phosphore. En fin de réaction, le sel d'iminium est hydrolysé par une solution aqueuse d'acétate de sodium (28).

D.H. REID et Coll. (29) ont utilisé un mode opératoire différent pour réaliser, en 1969, la formylation du phényl-2 trithia-1,6,6a SIV pentalène. Ces auteurs retiennent la diméthylthioformamide, comme agent formylant et comme solvant.



Les produits de la réaction sont chromatographiés sur alumine. Le trithiapentalène non formylé est recueilli dans les fractions violettes en tête de chromatographie, le trithiapentalène-carbaldéhyde est isolé des fractions rouges suivantes. Une seconde chromatographie de ces dernières fractions est généralement nécessaire pour obtenir un composé pur.

TABLEAU IV



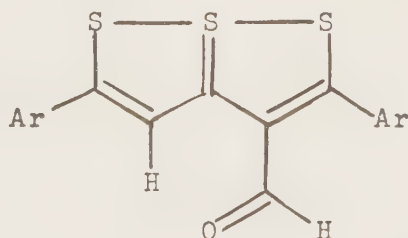
Ar	F° C	Rdt %
Phényle	125	72
p-Méthylphényle	148	46
p-Méthoxyphényle	151	35

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - DIARYL-2,5 TRITHIA-1,6,6,6a S^{IV} PENTALENE CARBALDEHYDES-3.

On place en suspension dans 120 cm³ d'éthanol, 2,76 g (0,01 mole) de sulfate acide de dithiolylium, puis, par petites portions en agitant, 1,2 g de triéthylamine (0,02 mole). Une coloration rouge brique apparaît. Le mélange est agité à la température ordinaire pendant 30 minutes, puis maintenu à 60°, au bain-marie thermostaté pendant 1 heure. On place la solution au réfrigérateur à -20°. Le produit rouge obtenu par précipitation est essoré, lavé à l'eau, séché, dissous dans le minimum de benzène et enfin chromatographié sur alumine. Par élution au moyen d'éther de pétrole, on isole du soufre dans les fractions de tête (avec une petite quantité de trithiapentalène lorsque Ar = p-CH₃OC₆H₄). Par élution au benzène, les fractions suivantes, très colorées, permettent d'isoler l'aldéhyde sous forme de cristaux rouges. On recristallise dans l'éthanol, additionné du minimum de benzène pour dissoudre les cristaux à l'ébullition du solvant.

Par cette méthode nous avons obtenu les composés suivants :



Ar	F°C	Rdt%	Analyse			
C ₆ H ₅	124-125	8	Calc. % : C	63,47	H 3,56	S 28,26
			Tr. : C	63,61	3,59	28,09
CH ₃ C ₆ H ₄	146-147	16	Calc. % : C	65,18	H 4,38	S 26,10
			Tr. : C	65,52	4,46	25,73

Ar	F°C	Rdt%	Analyse			
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4^*$	150-152	12	Calc. % : C	59,97	H 4,02	S 24,01
			Tr. : 61,29		4,15	23,38
						23,50
				61,59	4,33	
				61,62	4,36	
				61,39	4,41	
Masse molaire		370 < M < 390		61,45	4,37	

* Les écarts entre les valeurs fournies par l'analyse et les valeurs calculées s'expliquent, peut-être, par une oxydation partielle du cycle trithiapentalénique (remplacement de l'un des atomes de soufre par un atome d'oxygène).

L'oxime de ce dernier composé a été obtenue avec une analyse satisfaisante, comme il sera indiqué ci-après. On pourra observer, de même, que l'analyse du même composé, obtenu par formylation du trithiapentalène, est homogène avec celles qui sont reportées ci-dessus.

2 - OXIME DU DIPHENYL-2,5 TRITHIA-1,6,6a S^{IV} PENTALENE CAR-BALDEHYDE-3.

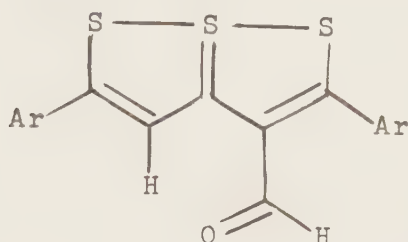
On place dans 50 cm³ d'alcool à 95° :

680 mg de trithiapentalène ($2 \cdot 10^{-3}$ mole)
 280 mg de chlorhydrate d'hydroxylamine ($4 \cdot 10^{-3}$ mole)
 700 mg d'acétate de sodium.

On chauffe et on porte à ébullition. Le reflux est maintenu 6 heures, en vérifiant le dégagement d'hydrogène sulfuré. On laisse reposer quelques heures. Il se dépose un précipité floconneux que l'on essore et lave abondamment à l'eau. Le produit brut est recristallisé dans l'éthanol puis l'acétate d'éthyle. On obtient des cristaux roses. F = 205°. Rendement 45 %.

Analyse : $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NOS}_3$ Calc. % : C 60,81 H 3,69 N 3,94 S 27,06
 Tr. : 60,67 3,86 3,95 27,15

Les composés suivants ont été préparés par cette méthode et identifiés avec les produits obtenus par action de la triéthylamine sur les sels de dithiolylium par comparaison des spectres IR et RMN.



Ar = C₆H₅ cristaux rouges F = 125° Rdt 52 %.

Ar = p-CH₃C₆H₄ cristaux rouges F = 148° Rdt 46 %.

Ar = p-CH₃OC₆H₄ cristaux rouges F = 151° Rdt 35 %.

Analyse pour ce dernier composé :

Calc % :	C	59,97	H	4,02	S	24,01
Tr. :		61,13		4,26		23,45
		61,03		4,28		23,30

4 - PREPARATION DE β,δ-TRICETONES.

Selon le mode opératoire décrit par HAUSER (10) on condense les esters méthyliques sur l'acétone en présence d'hydruide de sodium dans le diméthoxyéthane.



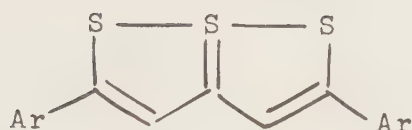
Ar = C₆H₅ cristaux jaunes F = 106° Rdt 60 %.

Ar = p-CH₃C₆H₄ cristaux jaunes F = 178° Rdt 65 %.

Ar = p-CH₃OC₆H₄ cristaux jaunes F = 126-128° Rdt 25 %.

5 - DIARYL-2,5 TRITHIA-1,6,6a S^{IV} PENTALENES SYMETRIQUES.

En traitant les β,δ-tricétones par P₄S₁₀ dans le benzène sous reflux, on obtient les trithiapentalènes correspondants selon le mode opératoire décrit par M. STAVAUX et N. LOZAC'H (6).



Ar = C₆H₅ cristaux violets F = 166-167° Rdt 54 %.
 Ar = p-CH₃C₆H₄ cristaux violets F = 165° Rdt 20 %.
 Ar = p-CH₃OC₆H₄ cristaux rouges F = 220° Rdt 24 %.

6 - DIPHENYL-3,5 TRITHIA-1,6,6a S^{IV} PENTALENE.

Ce composé a été préparé selon le mode opératoire donné par KLINGSBERG (17). (Cf. Chapitre 5).

SPECTRE DE R.M.N.

entre 7,17 10⁻⁶ et 7,31 10⁻⁶

Massif 3 protons méta et para du CS sur cycle benzénique en 3.

7,37 10⁻⁶

Singulet 5 protons du cycle benzénique en 5.

entre 7,50 10⁻⁶ et 7,75 10⁻⁶

Massif 2 protons en ortho du CS sur cycle benzénique en 3.

8,03 10⁻⁶

Singulet proton en 4.

8,4 10⁻⁶

Singulet proton en 2.

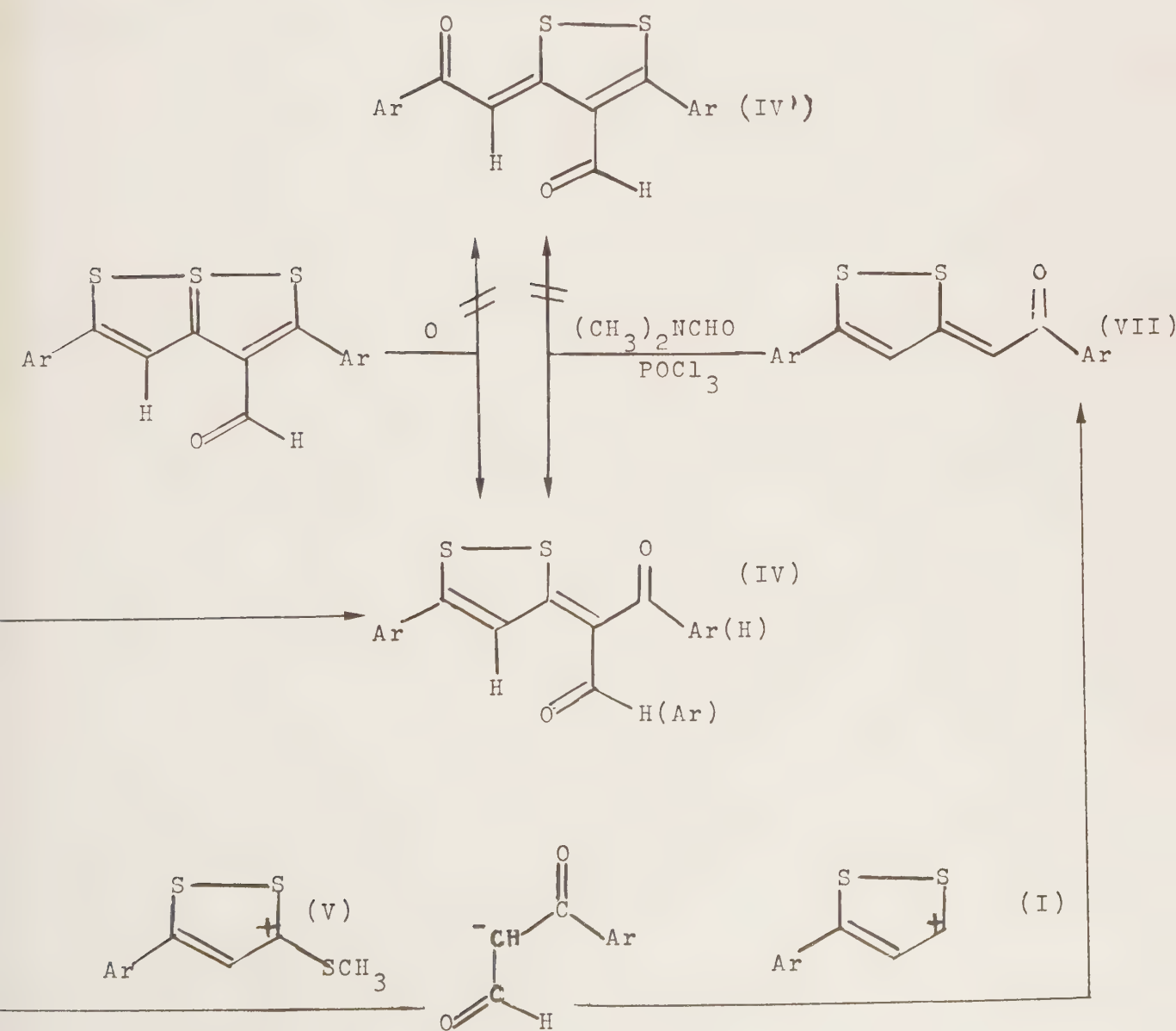
BIBLIOGRAPHIE

- 1 - E. KLINGSBERG et A.M. SCHREIBER.
J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 2941.
- 2 - H.W. WANZLICK, H.J. KLEINER, I. LASCH, H.V. FULDNER
et H. STEINMAUS.
Ann., 1967, 708, 155.
- 3 - R. PINEL, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H.
Bull. Soc. Chim., 1966, p. 1049.
- 4 - N. KIM SON, F. CLESSE, H. QUINIOU et N. LOZAC'H.
Bull. Soc. Chim., 1966, p. 3466.
- 5 - F. ARNDT et C. MARTIUS.
Rev. fac. sc. Istambul, 1948, A 13, 57.
- 6 - M. STAVAUUX et N. LOZAC'H.
Bull. Soc. Chim., 1967, p. 2082.
- 7 - R.J. LIGHT et C.R. HAUSER.
J. Org. Chem., 1960, 25, 538.
- 8 - S.D. WORK et C.R. HAUSER.
J. Org. Chem., 1963, 28, 725.
- 9 - F.B. KIRBY, T.M. HARRIS et C.R. HAUSER.
J. Org. Chem., 1963, 28, 2266.
- 10 - M.L. MILES, T.M. HARRIS et C.R. HAUSER.
J. Org. Chem., 1965, 30, 1007.
- 11 - L.F. FIESER, J.L. MARTINELL et J.E. JONES.
Org. synth., 1940, 20, 11.
- 12 - F. ARNDT, P. NACHTWEY and J. PUSH.
Ber., 1925, 58, 1633.

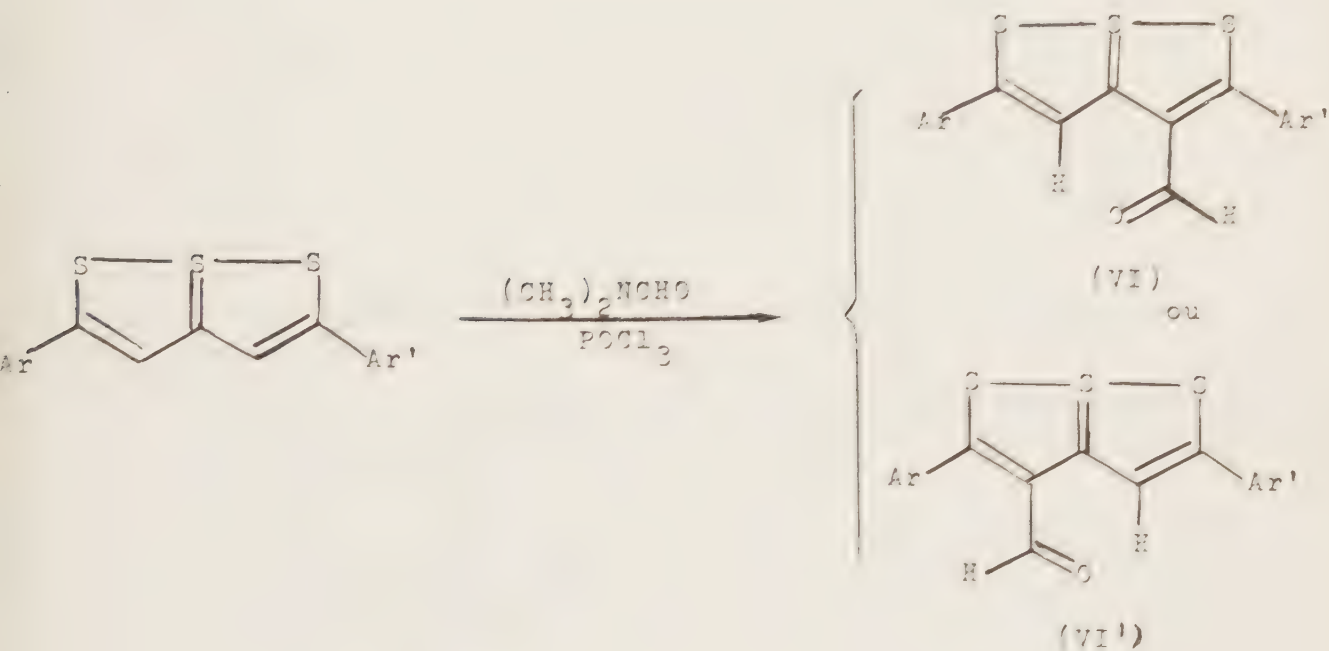
- 13 - G. PFISTER GUILLOUZO.
Thèse, Caen, 1963.
- 14 - G. GUILLOUZO.
Bull. Soc. Chim., 1958, p. 1316.
- 15 - S. BEZZI, M. MAMMI, C. GARBUGLIO.
Nature, 1958, 182, 247.
- 16 - A.A. BOTHMER-BY, G. TRAVERSO.
Chem. Ber, 1957, 90, 453.
- 17 - E. KLINGSBERG.
J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 3244.
- 18 - A. THUILLIER et J. VIALLE.
Bull. Soc. Chim., 1962, p. 2194.
- 19 - H. BEHRINGER, M. RUFF, R. WIEDENMANN.
Ber, 1964, 1732.
- 20 - BEHRINGER and GRIMM.
Ann., 1965, 682, 188.
- 21 - R.J.S. BEER, KC BROWN, R.P. CARR et R.A. SLATER.
Tetrahedron Letters, 1965, 1961.
- 22 - R.J.S. BEER, R.P. CARR, D. CARTWRIGHT, D. HARRIS et
R.A. SLATER.
J. Chem. Soc., 1968, 20, 2490.
- 23 - J.G. DINGWALL, S Mc KENZIE, D.H. REID.
J. Chem. Soc., 1968, 20, 2543.
- 24 - K. MAEDA.
Bull. Chem. Soc, Japan 1961, 34, 1166.
- 25 - A. HORDWIK, E. SLETTEN, J. SLETTEN.
Act' Chim. Scan., 1969, 23 (6), 1852.
- 26 - R. JOHNSTONE, A.W. WARD.
Theor. Chim. Act., 1969, 14 (5), 420.
- 27 - S.M. JOHNSON, M.G. NEWTON, I.G. PAUL.
J. Chem. Soc., 1969, 8, 986.
- 28 - J. BIGNEBAT et H. QUINIOU.
C.R. Acad. Sc. Paris, 1968, 267, 180.
- 29 - J.G. DINGWALL, D.H. REID and K. WADE.
J. Chem. Soc. (c), 1969, C, p. 913.

CINQUIEME PARTIE

Les réactions suivantes ont été effectuées :



Nous avons ensuite appliqué la réaction de formylation selon VILSMEIER-HAACK décrite en quatrième partie à quelques trithiapentalènes dissymétriquement substitués dans les positions 2 et 5.



Le trithiapentalène formylé (VI) ou (VI') est unique : il est identifié par l'intermédiaire de son dérivé oxydé que l'on compare au composé (IV) de structure non ambiguë fourni par condensation de l'aldéhyde β -cétonique sur le sel de dithiolylium (V).

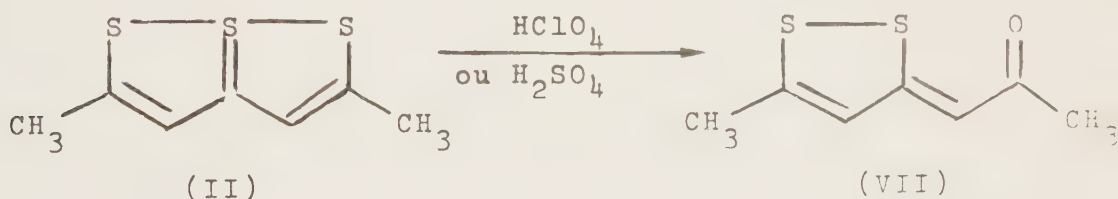
CHAPITRE I : ARYL-3 (ARYL-5 DITHIOLE-1,2 YLIDENE-3)-2 OXO-3

PROPANALS.

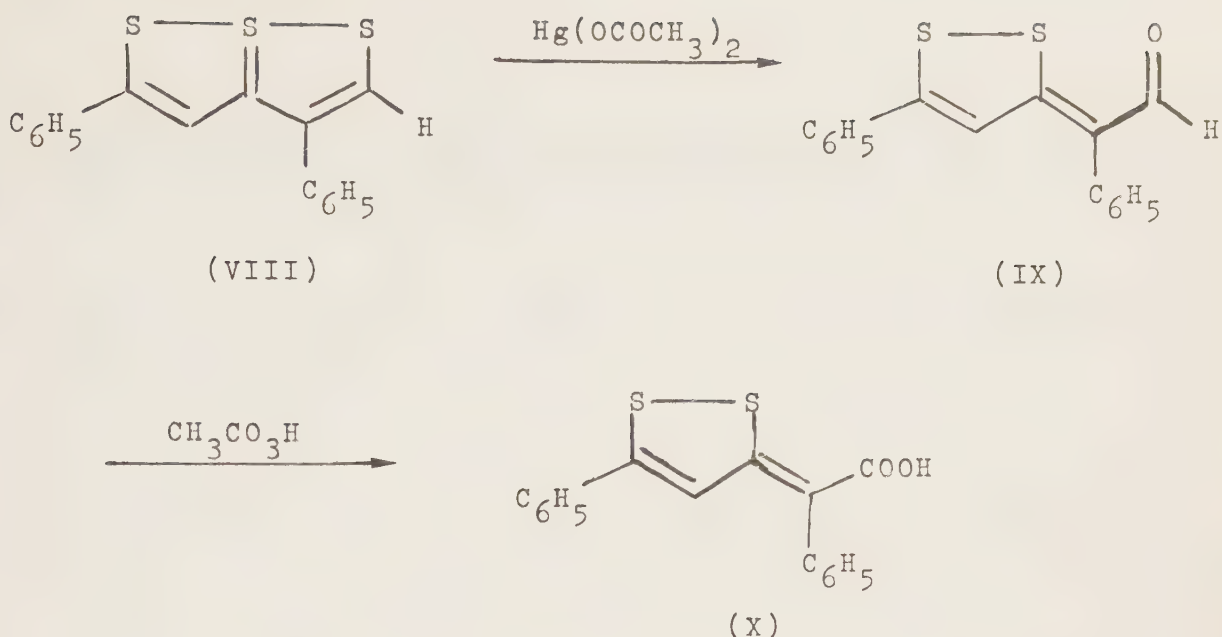
1 - Oxydation des trithiapentalène-carbaldéhydes-3.

L'oxydation des trithiapentalènes donne des résultats variables suivant la nature des groupements substituant le système trithiapentalénique :

ARNDT et MARTIUS (1) ont montré qu'en chauffant le diméthyl-2,5 trithia-1,6,6a S^{IV} pentalène (II) avec de l'acide perchlorique à 70 % ou de l'acide sulfurique à 96 %, l'on obtient l' α -(méthyl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétone (VII).



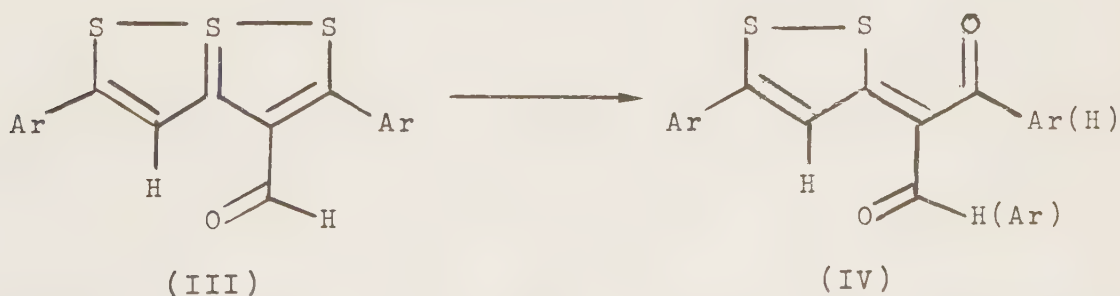
L'action de l'acétate mercurique étudiée par KLINGSBERG (2) a une certaine spécificité. Dans les mêmes conditions expérimentales, alors que le diphényl-2,5 trithiapentalène ne donne aucune réaction, son isomère le diphényl-2,4 trithiapentalène (VIII) est oxydé en (IX). En poursuivant l'oxydation par l'acide peracétique, le groupement carbaldéhyde est oxydé en groupement carboxylique (X).



Nous avons procédé à l'oxydation des trois tri-thiapentalènes décrits en quatrième partie par l'acide peracétique dans l'acétone et par l'acétate mercurique dans l'acide acétique. Nous avons constaté qu'un cycle dithiolique était effectivement épargné et que l'atome de soufre en position 1 était remplacé par un atome d'oxygène. Les produits de l'oxydation pouvant correspondre aux formules (IV') ou (IV) ont été identifiés au moyen des composés fournis par condensation d'aldéhydes β -cétoniques sur des iodures de méthylthio-dithiolylium.

On obtient finalement des aryl-3 (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanals (IV) à l'exclusion d' α -(aryl-5 formyl-4 dithiole-1,2 ylidène-3) acétophénone (IV') (Tableau I) :

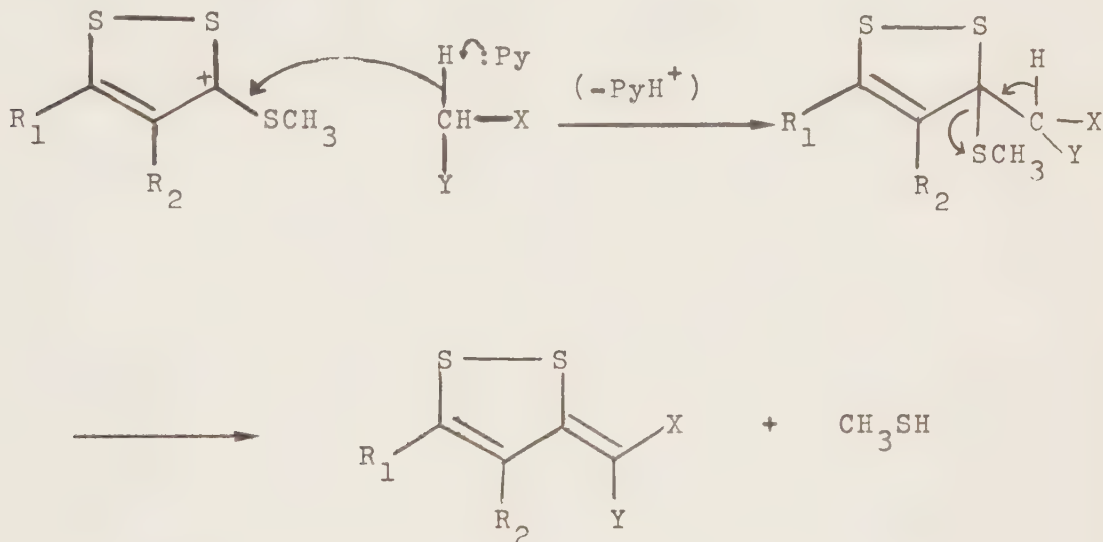
TABLEAU I



Ar	Oxydation de (III)	
	acide peracétique Rdt % (IV)	acétate mercurique Rdt % (IV)
C ₆ H ₅	55	25
p-CH ₃ C ₆ H ₄	70	35
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	52	

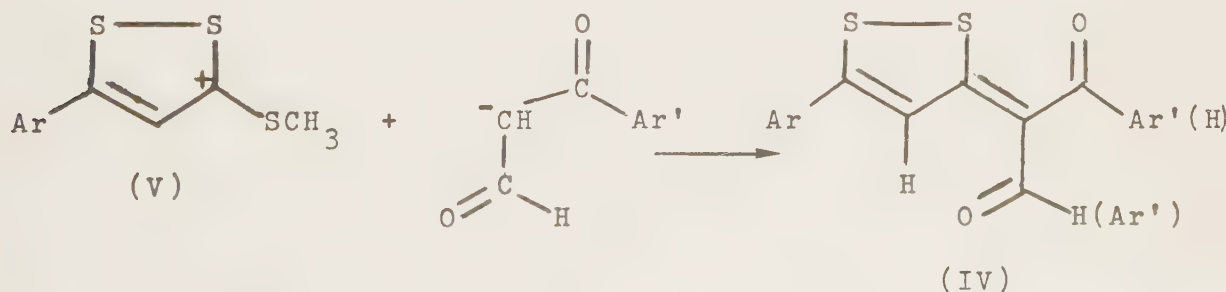
2 - Condensation d'aldéhydes β -cétoniques sur les sels d'aryl-5 méthylthio-3, dithiole-1,2 ylium.

La réaction des composés comportant un méthylène actif sur les sels de méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium a fait l'objet de nombreux travaux (2,3,4,5). On procède le plus souvent en présence de pyridine :



Les composés β -dicarbonylés suivants $X-CH_2-Y$ ont été employés ; cyclohexanedione-1,3 (4), diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,3 (4), indanedione-1,3 (3), phénalanedione-1,3 (3), acide barbiturique (3), dibenzoylméthane. (5).

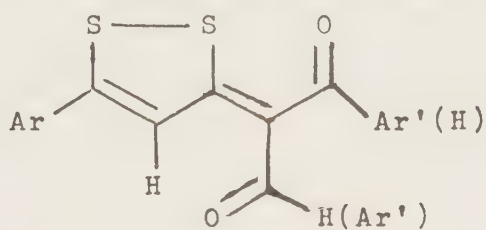
Nous avons étendu la réaction ci-dessus aux aldéhydes β -cétoniques (aryl-3 oxo-3 propanals). Après divers essais, nous avons adopté le mode opératoire décrit par KLINGSBERG (2) lors de la condensation d'esters β -cétoniques : l'iodure d'aryl-5 méthylthio-3, dithiole-1,2 ylium (V) réagit avec le dérivé sodé de l'aryl-3 oxo-3 propanal en solution éthanolique.



Les résultats figurent au tableau II.

TABLEAU II

ARYL-3 (ARYL-5 DITHIOLE-1,2 YLIDENE-3)-2 OXO-3 PROPANALS

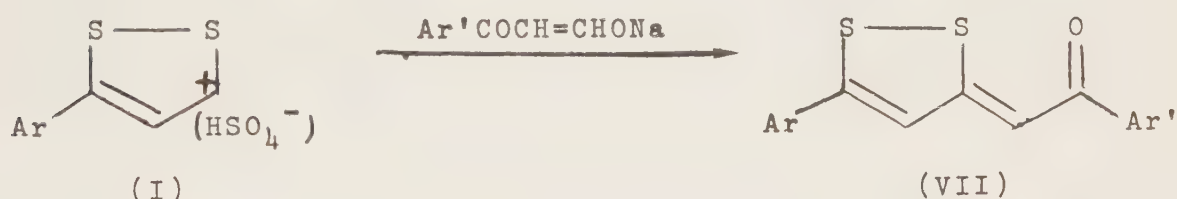


(IV)

Composé	Ar	Ar'	F° C	Rdt %
IVa	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	174	18
IVb	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	155	41
IVc	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	150-152	17
IVd	C ₆ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	166-168	18
IVe	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	122	37
IVf	p-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	174-176	36
IVg	C ₆ H ₅	p-CH ₃ C ₆ H ₄	218	38
IVh	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	166	60
IVi	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	155-157	21
IVj	C ₆ H ₅	C ₄ H ₃ S	162	50

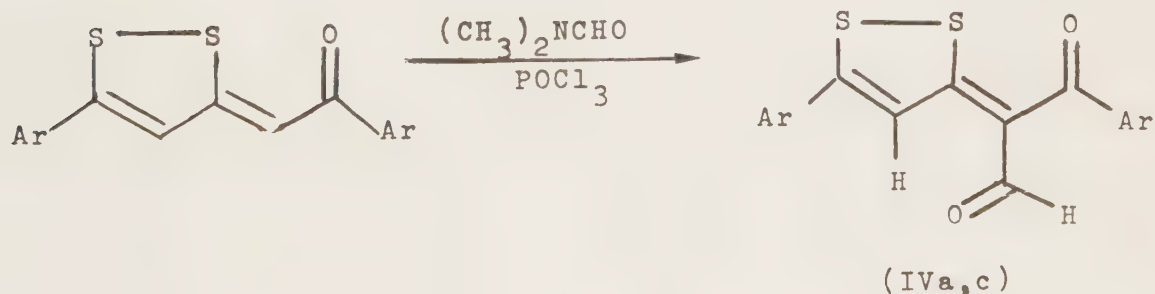
Les trois composés (IVa), (IVb) et (IVc) ci-dessus sont respectivement identiques par leur point de fusion et leur spectre IR aux trois composés obtenus par oxydation des trithiapentalène-carbaldéhydes.

En condensant un sulfate acide d'aryl-3 dithiolylium, la décarbonylation intervient conduisant à une dithiolylidène-cétone (VII) :



Les composés (VII) ont été identifiés par comparaison de points de fusion et de spectres IR avec les mêmes composés obtenus selon PFISTER-GUILLOUZO (6).

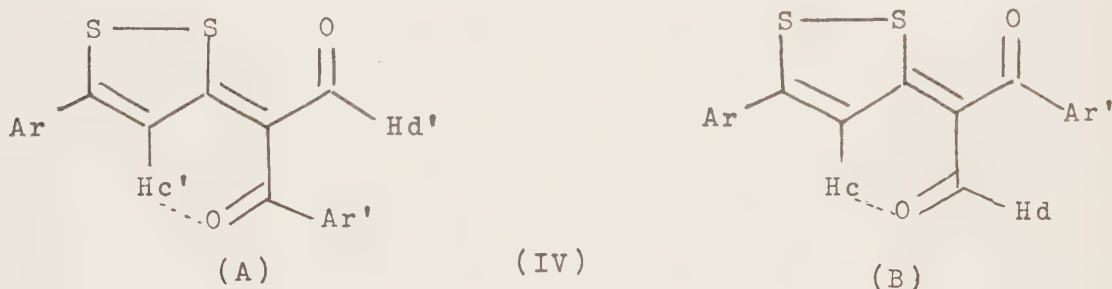
Nous avons reformylé selon VILSMEIER deux échantillons de cétones ainsi obtenues :



3 - Configuration des aryl-3 (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanals.

a) Spectres de RMN.

A la température ordinaire ou à des températures plus basses, les spectres de RMN des aryl-3 (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanals font apparaître, le plus souvent, dans la région $9-10.10^{-6}$, quatre signaux sans couplage apparent. Il semble qu'on puisse attribuer ces signaux aux protons aldéhydiques et dithioliques en supposant qu'en solution dans le deutérochloroforme, les composés (IV) existent sous deux formes isomères :



Chacune des deux formes correspond à un groupe de deux signaux. Dans un premier temps, nous essayerons de distinguer les deux formes l'une de l'autre.

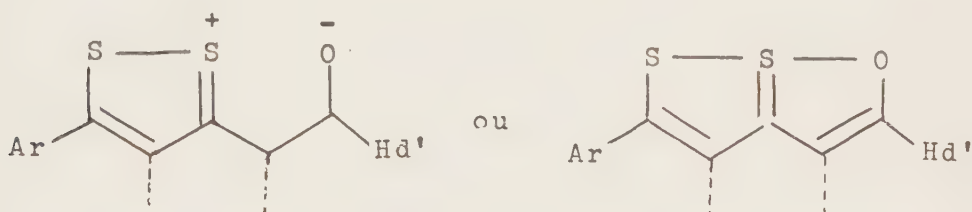
Nous indiquons, dans le tableau suivant, les intensités relatives des signaux. Elles ont été relevées sur les spectres de R.M.N. des produits dissous dans $CDCl_3$, lorsque la courbe intégrale était suffisamment précise. Ces valeurs sont relatives aux quatre raies, en allant, de gauche à droite, des champs faibles vers les champs forts.

<u>Signal 4</u>	<u>Signal 3</u>	<u>Signal 2</u>	<u>Signal 1</u>
0,65	0,62	0,38	0,35
0,70	0,60	0,40	0,30
0,64	0,64	0,36	0,36
0,60	0,70	0,30	0,40
0,61	0,69	0,31	0,39
0,60	0,70	0,30	0,40

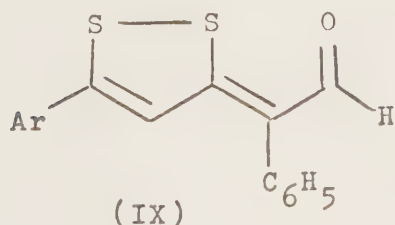
On constate que la somme des intensités des raies 1 et 4 est égale à la somme des intensités des raies 2 et 3. Cette somme correspond à un proton.

Aux erreurs d'intégration près, les signaux 1 et 2 semblent correspondre à la même forme ; les signaux 3 et 4 à la forme isomère, plus favorisée.

Le signal du proton aldéhydique, d'autre part, devrait être, normalement, le plus affecté par le passage d'une forme à l'autre. Nous proposons, pour ce proton, les signaux 1 et 4. En effet, l'interaction du carbonyle avec le soufre voisin, déjà signalée, atténue le caractère aldéhydique du proton Hd',



et doit normalement déplacer son signal de résonance vers les champs forts. En prenant comme éléments de comparaison les déplacements fournis par les spectres de deux aryl-2(aryl-5 dithiolo-1,2 ylidène-3)-2 acétaldéhydes (IX), il semble que l'on puisse attribuer le signal extrême vers les champs forts (noté 1) au proton Hd' lié au carbonyle en position cis*.



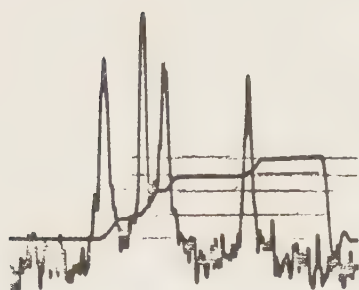
$$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5 \quad \delta_{\text{H}} = 9,45 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Ar} = \text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \quad \delta_{\text{H}} = 9,32 \cdot 10^{-6}$$

Les signaux 1 et 2 correspondraient ainsi à l'isomère A et le signal 2 serait, par conséquent, attribuable au proton Hc' chélaté par le groupement aroyle.

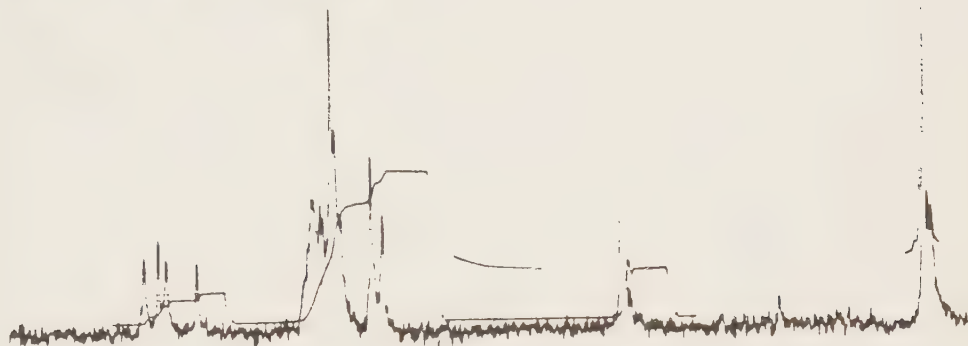
Par suite, les signaux 3 et 4 correspondraient à l'isomère B et seraient attribuables respectivement au proton dithiolique Hc chélaté par le groupe formyle et au proton Hd lié au carbonyle trans.

cis : disposition cis par rapport au soufre S₂ relativement à la liaison ylidenique.



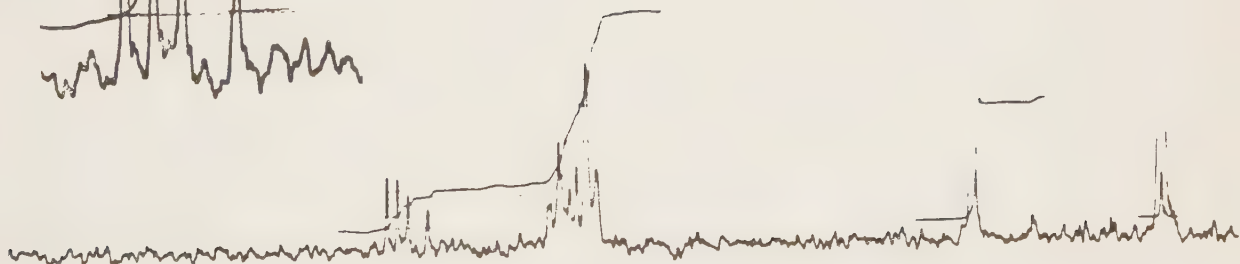
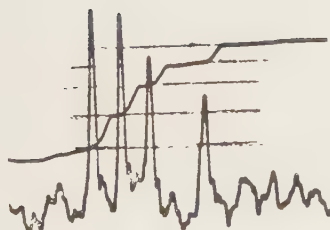
C_6H_5

$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$



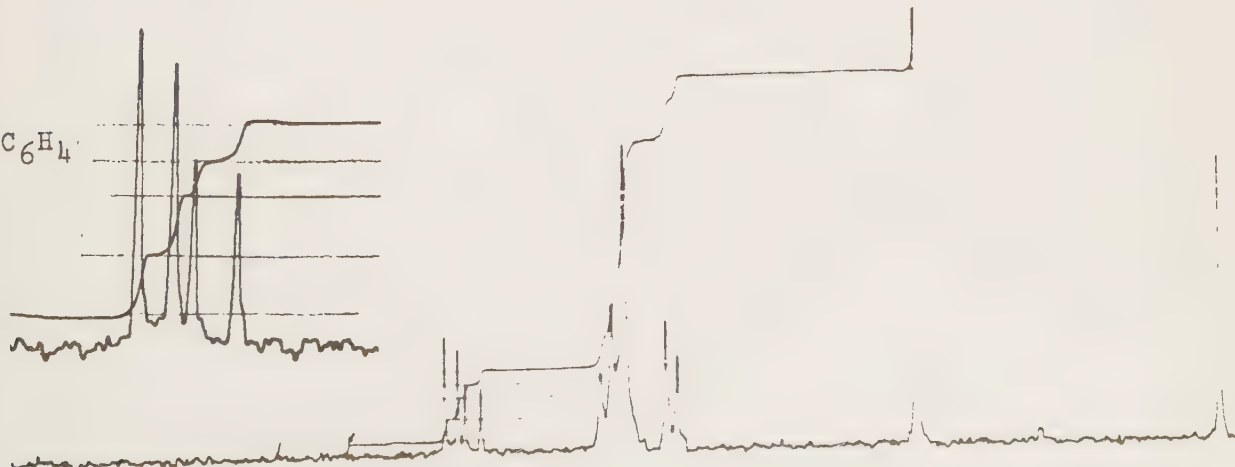
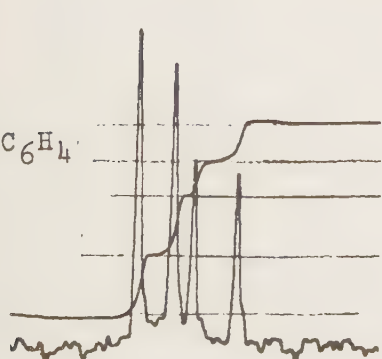
r'

$\text{m-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$

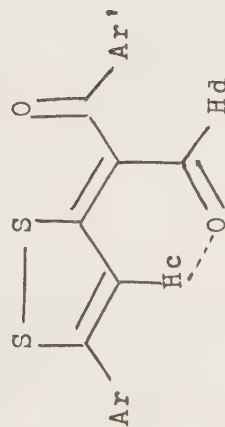
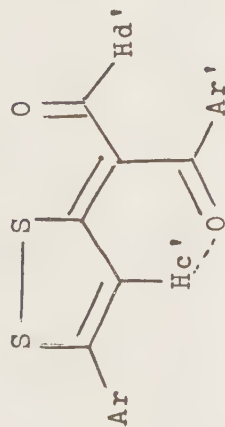


$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$

C_6H_5



OXO-3 PROPANALS A 40°C. (SOLVANT : CDCl₃).



Composé	Ar	Ar'	$\delta \times 10^{-6}$			
			Hd'	Hc'	Hc	Hd
IVa	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	9,45	9,63	9,79	9,90
IVb	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	9,33	9,56	9,70	9,83
IVc	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	9,18	9,59	9,63	9,85
IVd	C ₆ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	9,26	9,63	9,73	9,91
IVe	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	9,40	9,57	9,67	9,83
IVf	p-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	9,40	9,60	9,73	9,83
IVg	C ₆ H ₅	p-CH ₃ C ₆ H ₄	9,36	9,63	9,76	9,83
IVh	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	9,33	9,60	9,70	9,87
IVi	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	9,20	9,66	9,85	9,86
IVj	C ₆ H ₅	C ₄ H ₉ S*	9,13	9,66		10,17

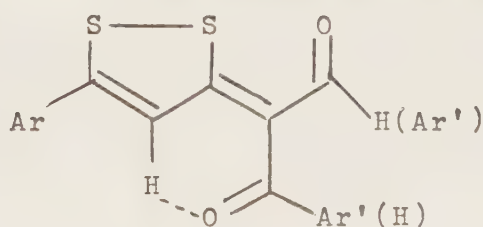
* thiényle-2

Les proportions relatives des formes A et B dans le mélange sont peu variables en passant d'un composé à un autre. On aurait en moyenne 35 % de forme A et 65 % de forme B en solution dans le deutérochloroforme.

Par élévation de température la coalescence des signaux intermédiaires apparaît vers 40° (réduction à trois signaux), lorsque les spectres sont enregistrés dans le deutérobromoforme ou le diméthylsulfoxyde. Les trois signaux * demeurent à 100° et se réduisent à deux massifs à 140° (Tableau IV).

TABLEAU IV

ACTION DE LA TEMPERATURE SUR LES DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS ALDEHYDIQUES ET DITHIOLIQUES. (solvant : CDBr₃).



Ar	Ar'	Température °C		
		40	100	140
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	9,33	9,27	9,50
		9,60	9,57	9,77
		9,83	9,80	
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	9,13	9,17	9,37
		9,60	9,61	9,75
		9,85	9,90	

*intensité relative des signaux est, aux erreurs d'intégration près, indépendante de la température entre la température ambiante et 100°. Ainsi pour (IVe) on a : Hd' (0,42) ; Hcc' (1) et Hd (0,58).

b) Spectres IR

Une étude détaillée des spectres IR des dithiolylylidène-cétones et des dithiolylylidène-cyclanedi-ones a été publiée en 1964 par Y. MOLLIER, F. TERRIER et N. LOZAC'H (4). Ces auteurs ont montré que si le carbonyle est en position cis des soufres dithioliques par rapport à la double liaison exocyclique, la bande d'absorption correspondante se situe entre $1\ 520$ et $1\ 560\text{ cm}^{-1}$. Cet abaissement de fréquence est expliqué par l'interaction entre l'oxygène du carbonyle et l'atome de soufre le plus voisin.

Dans le cas des aryl-3 (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanals, nous avons d'abord examiné les spectres des produits solides dispersés dans le bromure de potassium (Tableau VI).

Les bandes d'absorption situées vers $1\ 530 - 1\ 570\text{ cm}^{-1}$ seraient attribuables aux vibrations des deux carbonyles en position cis. Ces bandes ne se retrouvent pas dans les spectres des trithiapentalène carbaldéhydes comportant les mêmes substituants arylés.

Les deux bandes d'absorption situées au delà de $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ sont attribuables aux vibrations des CO en position trans. Dans le cas des trithiapentalène carbaldéhydes, nous avons enregistré une bande unique déplacée vers les nombres d'onde élevés de 10 cm^{-1} par rapport à l'absorption la plus élevée des carbonyles trans des composés IV.

Nous avons enregistré trois spectres en utilisant le chloroforme comme solvant. On observe comme précédemment (KBr) deux bandes par composé attribuables aux carbonyles trans avec dans certains cas une accentuation de l'absorption du pic le plus élevé. Cela peut confirmer l'existence des deux formes isomères A et B déjà révélées par les spectres de RMN.

* Ces spectres ont été enregistrés sur un spectrophotomètre PERKIN-ELMER, modèle 421 à double réseau, à la Faculté des Sciences de Caen.

SPECTRES IR DES ARYL-3 (ARYL-5 DITHIOLE-1,2 YLIDENE-3)-2 OXO-3 PROPANALS.

Composés	IVa Ar=C ₆ H ₅ Ar'=C ₆ H ₅	IVb Ar = Ar'= p-CH ₃ C ₆ H ₄	IVc Ar = Ar'= p-CH ₃ OC ₆ H ₄	IVd Ar=C ₆ H ₅ Ar'= p-CH ₃ OC ₆ H ₄	IVe Ar= p-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar'=C ₆ H ₅	IVf Ar= p-CH ₃ C ₆ H ₄ Ar'=C ₆ H ₅	IVg Ar=C ₆ H ₅ Ar'= p-CH ₃ C ₆ H ₄	IVh Ar= p-CH ₃ OC ₆ H ₄ Ar'= p-CH ₃ C ₆ H ₄	IVi Ar= p-CH ₃ C ₆ H ₄ Ar'= p-CH ₃ OC ₆ H ₄
Nombres d'onde en cm ⁻¹	1500(f) 1550(i) 1570(f) 1590(f) 1610(f) 1630(ep)	1520(ep) 1530(i) 1570(ep) 1600(f) 1645(i)	1510(i) 1530(ep) 1580(f) 1610(i) 1630(m) 1640(ep)	1510(i) 1560(m) 1580(i) 1620(i) 1650(ep)	1510(i) 1530(i) 1570(f) 1590(i) 1630(i) 1650(ep)	1520(ep) 1550(i) 1600(f) 1620(ep)	1525(ep) 1540(i) 1570(ep) 1610(f) 1650(m) 1660(ep)	1510(i) 1570(f) 1590(i) 1630(m)	1520(i) 1550(ep) 1580(f) 1600(i) 1640(m)
Solvant CHCl ₃	1525(m) 1550(m) 1575(f) 1595(ep) 1640(i) 1672(f)		1525(m) 1545(m) 1570(f) 1595(i) 1625(f) 1640(f)		1520(m) 1545(m) 1570(f) 1600(i) 1620(m) 1635(f)				

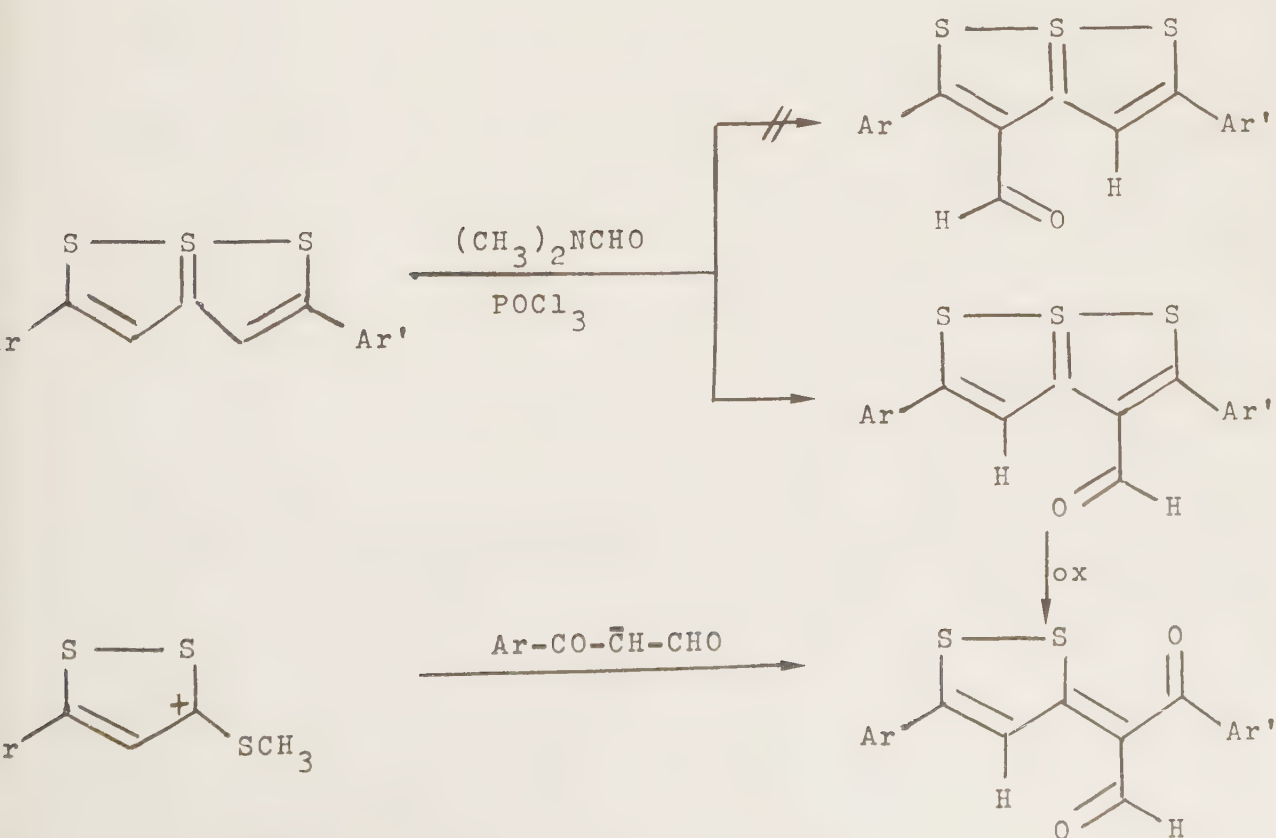
i : bande intense. m : bande moyenne.
f : bande faible. ep : épaulement.

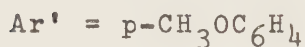
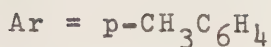
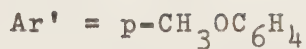
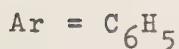
CHAPITRE II : FORMYLATION SELON VILSMEIER-HAACK DE TRITHIA-1,6,6a S^{IV} PENTALÈNES DISSYMETRIQUEMENT SUBSTITUES EN 2 ET 5.

La monoformylation de diaryl-2,5 trithia-1,6,6a S^{IV} pentalènes dissymétriquement substitués dans les positions 2 et 5 peut, à priori, fournir deux aldéhydes isomères, le groupement CHO pouvant se fixer en 3 ou en 4.

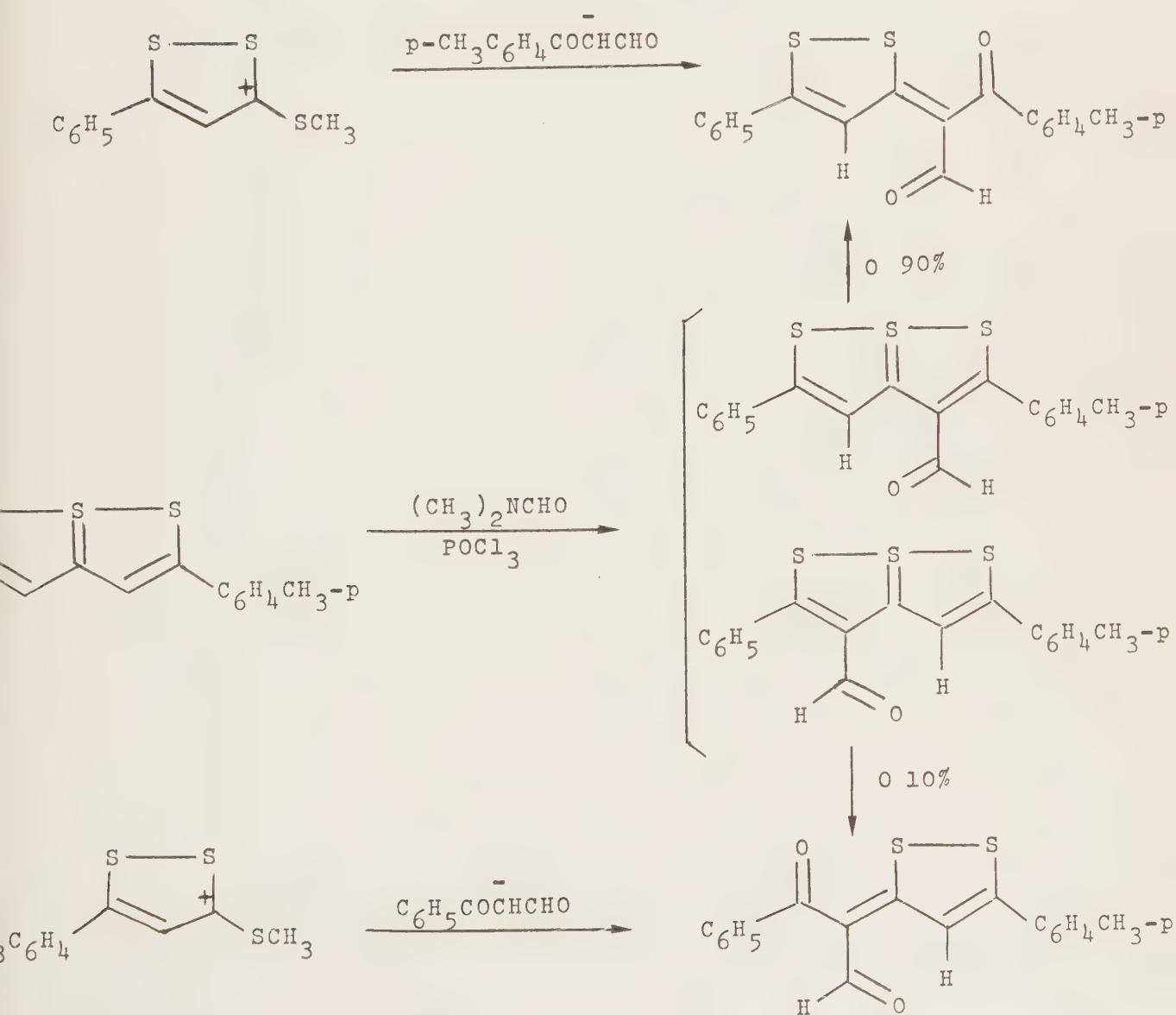
Sur les trois cas envisagés, deux conduisent à un seul aldéhyde.

La comparaison des produits d'oxydation des tri-thiapentalène-carbaldéhydes obtenus avec les aryl-3 (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanals, fournis par condensation d'aldéhydes β-cétoniques sur les sels d'aryl-5 méthylthio-3 dithiolylium, permet de localiser le groupement CHO sur le squelette trithiapentalénique.

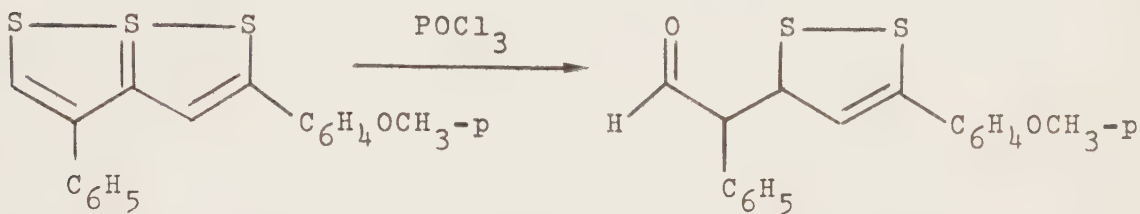




Au cours de la formylation du p-méthylphényl-2-phényl-5-trithiapentalène, le groupement CHO se fixe surtout en position 3 (du côté du tolyle) mais aussi, en partie, en position 4 (du côté du phényle). Les deux aldéhydes, isomères de position, n'ont pu être séparés. Toutefois la réaction d'oxydation appliquée au mélange a permis d'isoler les deux composés dicarbonylés correspondants.



Enfin, une tentative de formylation du p-anisyl-2 phényl-4 trithiapentalène n'a pas abouti en raison, sans doute, d'une part de la relative pauvreté électronique du CH en position 5 lié au soufre et, d'autre part, de l'encombrement au voisinage du carbone 3. Nous avons seulement observé une oxydation partielle de ce composé.



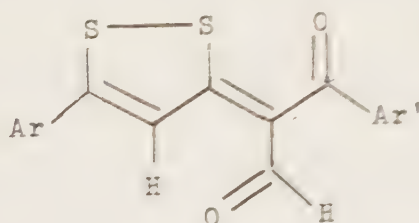
PARTIE EXPERIMENTALE

A - OXYDATION DES DIARYL-2,5 TRITHIA-1,6,6a 3^{IV} PENTALÈNE CARBALDÉHYDES-3.

I - OXYDATION PAR L'ACETATE MERCURIQUE.

500 mg de trithiapentalène-carbaldéhyde sont dissous dans 50 cm³ d'acétone. On porte à ébullition puis on ajoute 1 g d'acétate mercurique dissous dans 50 cm³ d'acide acétique. L'ébullition est maintenue pendant 5 minutes et la solution rouge devient jaune. On filtre pour séparer le sulfure de mercure formé. Le filtrat est alors dilué par 20 cm³ d'eau ; il se forme des cristaux généralement jaunes ou jaune-orangé, par refroidissement. On purifie le produit par chromatographie sur alumine neutre. L'éluant est le benzène. On recristallise dans des mélanges éthanol-benzène.

Par cette méthode, nous avons obtenu les aldéhydes cétones suivants.



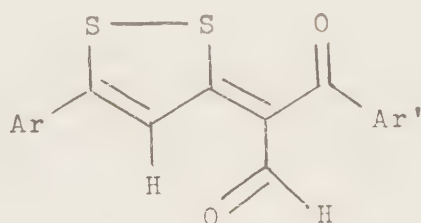
(IV)

Composé	Ar	Ar'	T° C	Rdt %
IVa	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	172°	25
IVb	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	155°	35
IVi	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	156°	80

II - OXYDATION PAR L'ACIDE PERACETIQUE.

500 mg de trithiapentalène carbaldéhyde sont dissous dans 100 cm³ d'acétone. On porte à ébullition et on verse dans la solution 3 g d'acide peracétique, ce qui provoque aussitôt une décoloration du mélange. L'ébullition est maintenue pendant 5 minutes ; 20 cm³ d'eau sont ajoutés ensuite. Les cristaux formés sont essorés puis dissous dans le benzène. La solution benzénique est chromatographiée.

Nous avons obtenu par cette méthode les aldehydes-cétones suivants :



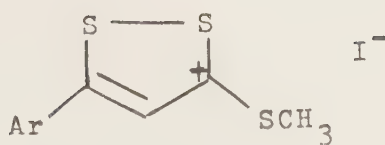
(IV)

Composé	Ar	Ar'	F° C	Rdt %
IVa	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	172°	55
IVb	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	154°	70
IVc	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	149-152°	52
IVd	C ₆ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	166°	10
IVg	C ₆ H ₅	p-CH ₃ C ₆ H ₄	218°	85

B - ARYL-3 (ARYL-5 DITHIOLE-1,2 YLIDENE-3)-2 OXO-3 PROPANALS.

I - IODURES D'ARYL-5 METHYLTHIO-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM.

A une solution d'aryl-5 dithiole-1,2 thione-3 (1 g dans 50 cm³ de benzène), on ajoute par portions, 20 g d'iodure de méthyle. On chauffe sous reflux pendant 1 h. On laisse reposer pendant 24 h à la température ambiante. On isole des cristaux jaune-orangé ou marron, selon les cas



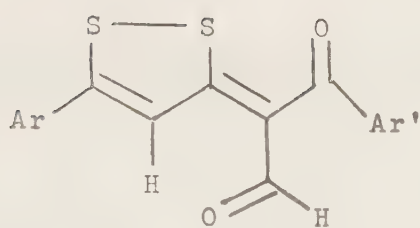
(V)

Va	Ar = C ₆ H ₅	cristaux marron clair F = 148° (7)
Vb	Ar = p-CH ₃ C ₆ H ₄	cristaux marron clair F = 140° (7)
Vc	Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄	cristaux orangés F = 170° (7)

II - CONDENSATION DES IODURES D'ARYL-5 METHYLTHIO-3 DITHIO- LE-1,2 YLIUM SUR LES ALDEHYDES β-CETONIQUES.

1 g d'iodure d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium et 1 g d'aldéhyde β-cétonique sous la forme de son énolate de sodium, sont placés en suspension dans 60 cm³ d'éthanol. On chauffe sous reflux pendant 6 h. La solution devient de couleur très foncée ou noire. On laisse reposer une heure à la température ambiante, puis, par refroidissement à - 25°, il se forme généralement un abondant précipité marron ; sinon, on ajoute 20 cm³ d'eau à la solution froide. Le produit est séparé, séché, repris par du benzène pour la chromatographie. Il se forme parfois un peu d'aryl-5 dithiole thione. Les impuretés sont éliminées en tête de la chromatographie. La fraction (jaune ou jaune-orangé) la plus retenue sur la colonne, éluee par du benzène, contient le produit. On recristallise plusieurs fois dans l'éthanol ou dans des mélanges éthanol-benzène.

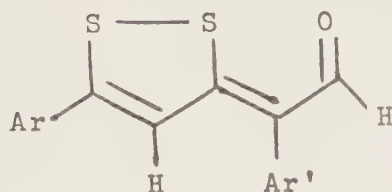
Nous avons préparé ainsi les composés dicarbonylés suivants :



(IV)

	Ar'	F°C	Rdt %	Analyse
	C ₆ H ₅	174	18	Calc % : C 66,64 H 3,73 S 19,77 Tr % : 66,52 3,91 19,62
C ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	155	41	Calc % : C 68,15 H 4,58 S 18,20 Tr % : 67,94 4,54 18,32
C ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	150-152	17	Calc % : C 62,48 H 4,20 Tr % : 62,39 4,33
	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	166-168	18	Calc % : C 64,38 H 3,98 S 18,10 Tr % : 63,84 3,94 17,91
C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	122	37	Calc % : C 64,38 H 3,98 S 18,10 Tr % : 64,62 3,82 18,09
C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	174-176	36	Calc % : C 67,43 H 4,17 S 18,95 Tr % : 67,45 4,14 18,69
	p-CH ₃ C ₆ H ₄	218	38	Calc % : C 67,43 H 4,17 Tr % : 67,40 4,03
C ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	166	60	Calc % : C 65,19 H 4,38 S 17,40 Tr % : 65,28 4,46 17,52
C ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	155-157	21	Calc % : C 65,19 H 4,38 S 17,40 Tr % : 65,26 4,55 17,19
	Thiényl-2	162	50	Calc % : C 58,15 H 3,05 Tr % : 58,34 2,91

C - ARYL-2 (ARYL-5 DITHIOLE-1,2 YLIDENE-3)-2 ACETALDEHYDES.



(IX)

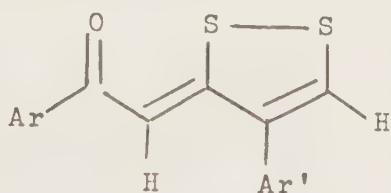
IXa Ar = Ar' = C₆H₅

IXb Ar = p-CH₃OC₆H₄

Ar' = C₆H₅

Ces composés ont été obtenus en trois étapes selon un mode opératoire donné par KLINGSBERG (2).

L'action des acétophénonnes diversement substituées sur le sulfate acide de phényl-4 dithiolylium, dans l'éthanol à ébullition, permet d'aboutir aux phényl-4 dithiole-1,2 ylidène-3 acétophénonnes.



(phényl-4 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 acétophénone

Ar = C₆H₅

cristaux jaunes F = 157° Rdt 90 %.

Ar' = C₆H₅

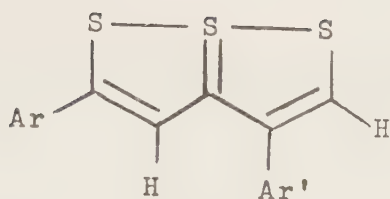
(phényl-4 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 p-méthoxyacétophénone

Ar = p-CH₃OC₆H₄

cristaux jaunes F = 182° Rdt 45 %.

Ar' = C₆H₅

La sulfuration des cétones précédentes permet d'obtenir les diaryl-2,4 trithia-1,6,6a S^{IV} pentalènes (VIII). Elle est effectuée par le pentasulfure de phosphore dans le benzène à ébullition :



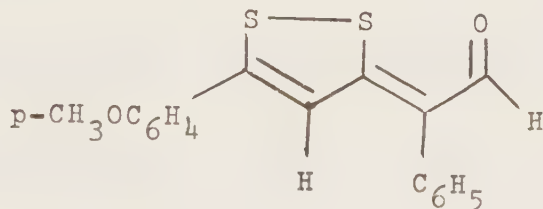
(VIII)

VIIIa : Ar = Ar' = C₆H₅ Cristaux violets F = 127°-128°
Rdt 60 %.

VIIIb : Ar = p-CH₃OC₆H₄ ; Ar' = C₆H₅ Cristaux violets
F = 133° Rdt 75 %.

L'oxydation de (VIIIa) par l'acétate mercurique dans l'acide acétique permet d'isoler le produit IXa sous forme de cristaux orangés, F = 117°, Rdt 80 %.

Un essai de formylation tenté sur le produit (VIIIb) a conduit à l'oxydation partielle de ce produit, et, en dehors du produit de départ nous avons isolé l'aldéhyde (IXb) lors de la réaction de VILSMEIER. Le mode opératoire a déjà été indiqué dans la quatrième partie.



(IXb)

Cristaux rouge très clair (jaunes au microscope)
F = 121° Rdt 8 %.

Analyse : Calc. % : C 66,23 H 4,32 S 19,65
Tr. % : 66,22 4,19 19,66

D - FORMYLATION D' (ARYL-5 DITHIOLE-1,2 YLIDENE-3)-2 ACETOPHENONES (VII).

La réaction de VILSMEIER appliquée à deux de ces produits, a permis d'obtenir, en utilisant le mode opératoire déjà décrit, les aryl-3 aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanals (IV). On recristallise dans un mélange à parties égales d'éthanol et de benzène,

IVa Ar = Ar' = C₆H₅ Cristaux jaunes F = 170° Rdt 7 %.
IVb Ar = Ar' = p-CH₃OC₆H₄ Cristaux jaunes F = 152° Rdt 10 %

FORMYLATION DE DIARYL-2,5 TRITHIA-1,6,6a S^{IV} PENTALENES DISYMETRIQUEMENT SUBSTITUES DANS LES POSITIONS 2 ET 5.

A - PREPARATION DES DIARYL-2,5 TRITHIA-1,6,6a S^{IV} PENTALENES.

I - p-METHOXYPHENYL-2 PHENYL-5 TRITHIA-1,6,6a S^{IV} PENTALENE.

Ce composé a été préparé selon la méthode de M. STAVAUX et N. LOZAC'H (voir en quatrième partie), en sulfurant par P₄S₁₀ dans le benzène à ébullition, la p-méthoxyphényl-1 phényl-5 pentanetrione-1,3,5.

On obtient des cristaux violacés isolés dans un mélange à parties égales d'éthanol et de benzène.
F = 185-186°. Rdt 40 %.

II - p-METHYLPHENYL-2 PHENYL-5 TRITHIA-1,6,6a S^{IV} PENTALENE.

La méthode précédente ne nous ayant pas fourni ce trithiapentalène avec un rendement satisfaisant, nous avons mis en œuvre, pour le préparer, le processus suivant :

3,55 g de sulfate acide de phényl-3 dithiole-1,2 ylium mélangés à 1,61 g de p-méthylacétophénone, sont placés en suspension dans 150 cm³ d'éthanol. On porte à ébullition et on maintient le reflux 4 h. Le précipité est essoré, séché et utilisé directement pour la sulfuration.

On ajoute 3 g de pentasulfure de phosphore au produit précédent et on dissout dans 100 cm³ de benzène. On porte à ébullition et on maintient le reflux pendant 1 h 30. On décante la solution benzénique. On reprend le résidu par une solution de soude à 10 %. On extrait la solution alcaline avec 50 cm³ de benzène. On joint les fractions benzéniques et on les lave par 100 cm³ d'une solution de soude à 1 %, puis à l'eau jusqu'à neutralité des eaux mères. On décante et on concentre la solution benzénique jusqu'à 100 cm³. On chromatographie sur alumine. L'élution s'effectue au moyen d'éther de pétrole (fraction : 55°-65°). On recristallise dans l'éthanol. Le trithiapentalène est obtenu sous la forme de cristaux violets F = 170-172°. Le rendement global à partir du sel de dithiolylium est de 32 %.

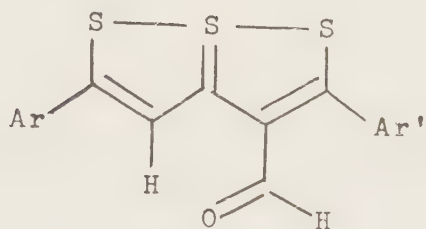
III - p-METHOXYPHENYL-2, p-METHYLPHENYL-5 TRITHIA-1,6,6a S^{IV}
PENTALENE.

Par le même mode opératoire que celui décrit au paragraphe (b) à partir de sulfate acide de p-méthoxyphényl-3 dithiole-1,2 ylium, on obtient le trithiapentalène dissymétrique cherché, qui se présente sous forme de cristaux violets cristallisés dans l'éthanol, F = 178°, Rdt 25 %.

B - FORMYLATION DE TRITHIAPENTALENES DISSYMETRIQUEMENT SUBSTITUES
DANS LES POSITIONS 2 ET 5.

Les formylations sont conduites comme il est indiqué dans la 4e partie, concernant les trithiapentalènes symétriques. On utilise l'action de la diméthylformamide, en présence de POCl₃, dans l'orthodichlorobenzène vers 65-70°. Dans chaque cas, les produits rouges bien cristallisés sont isolés dans la fraction de queue de la chromatographie. On recristallise plusieurs fois dans l'éthanol.

Nous avons obtenu les composés suivants :



Ar	Ar'	F° C	Rdt %	Analyse
C ₆ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	154 -157	50	Calc%: C 61,59 H 3,81 Tr% : 61,61 3,57
C ₆ H ₅ *	p-CH ₃ C ₆ H ₄	98 -106	40	Calc%: C 64,37 H 3,98 S 27,14 Tr% : 64,32 4,07 26,94
p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	123 -126	73	Calc%: C 62,47 H 4,19 S 25,02 Tr% : 62,31 4,02 24,90

* En mélange avec de petites quantités de son isomère, correspondant à Ar = p-CH₃C₆H₄ et Ar' = C₆H₅.

SPECTRES DE R.M.N.

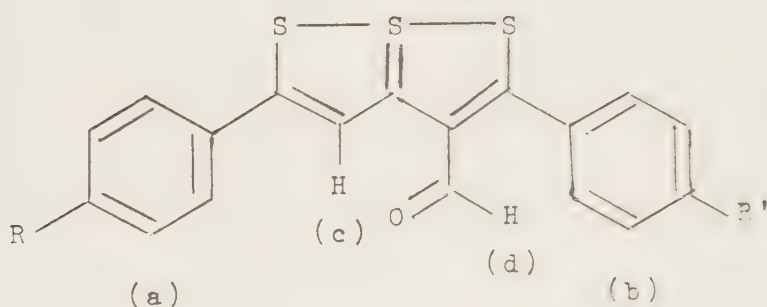
Solvant : deutérochloroforme.

Référence interne : signal du tétraméthylsilane.

Sauf indication contraire, les systèmes AA'BB' seront interprétés comme des systèmes A_2X_2 .

DIARYL-2,5 TRITHIA-1,6,6a S^{IV} PENTALENE CARBALDEHYDES-?

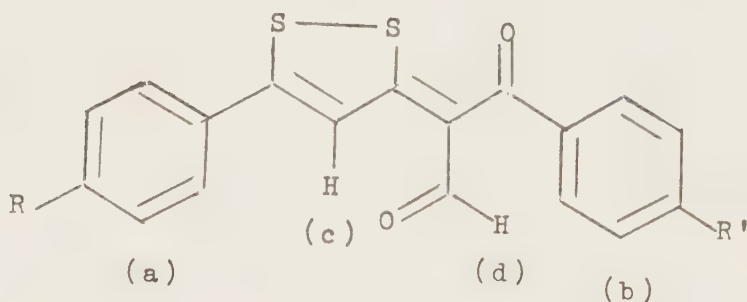
DISSYMETRIQUES.



R	R'	Déplacements chimiques $\times 10^{-6}$	Interprétation
H	OCH ₃	3,82 6,91 et 7,35 entre 7,30 et 7,51 entre 7,77 et 8,00 9,84 et 10,04	Singulet 3 protons méthoxy. Système AA'BB' de 2 doublets 4 protons du cycle (b) (J = 8,8 Hz) Massif 3 protons en méta et para du CS sur cycle (a) Massif 2 protons en ortho du CS sur cycle (a). Singulets proton (c) et proton (d)

R	R'	Déplacements chimiques $\times 10^{-6}$	Interprétation
H	CH ₃	2,40 entre 7,36 et 7,66 entre 7,67 et 8,08 9,83 et 10,05	Singulet 3 protons méthyle Massif correspondant à 7 protons 3 protons en méta et para du CS sur cycle (a) 4 protons du cycle (b) Massif : 2 protons en ortho du CS sur cycle (a) Singulets : proton (c) et proton (d).
CH ₃	OCH ₃	2,35 3,80 6,80 et 7,40 6,80 et 7,66 9,80 et 9,95	Singulet 3 protons méthyle Singulet 3 protons méthoxy Système AA'BB' de 2 doublets 4 protons du cycle (b) (J = 8 Hz) Système AA'BB' de 2 doublets 4 protons du cycle (a) (J = 8 Hz) Singulets : proton (c) et proton (d).

ARYL-3 (ARYL-5 DITHIOLE-1,2 YLIDENE-3)-2 OXO-3 PROPANALS.

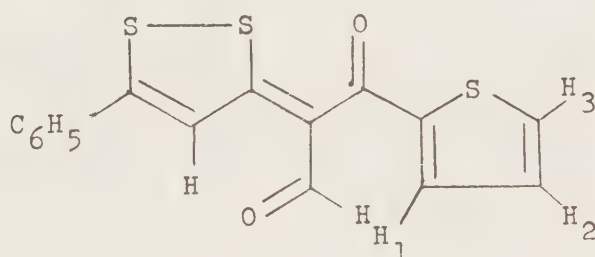


R	R'	Déplacements chimiques $\times 10^{-6}$	Interprétation
H	H	entre 7,34 et 7,67 entre 7,31 et 7,35 entre 7,70 et 7,90 9,63 et 9,79 9,45 et 9,90	Massif 3 protons méta et para du CS sur noyau (a) Massif 5 protons du noyau (b) Massif 2 protons en ortho du CS sur noyau (a) Singulets proton (c). Singulets proton (d).
H	CH ₃	2,42 entre 7,40 et 7,66 7,29 et 7,52 entre 7,73 et 8,00 9,63 et 9,76 9,36 et 9,83	Singulet 3 protons méthyle. Massif 3 protons en méta et para du CS sur noyau (a). Système AA'BB' 2 doublets du noyau (b) 4 protons. (J = 5 Hz). Massif 2 protons en ortho du CS sur noyau (a). Singulets proton (c). Singulets proton (d).

R	R'	Déplacements chimiques $\times 10^{-6}$	Interprétation
H	OCH ₃	3,86 7,53 6,96 et 7,52 entre 7,63 et 7,83 9,63 et 9,73 9,26 et 9,91	Singulet 3 protons méthoxy Singulet élargi 3 protons méta et para du CS sur no- yau (a). Système AA'BB' 2 doublets. 4 protons du noyau (b). (J = 8,8 Hz). Massif 2 protons en ortho du CS sur noyau (a). Singulets proton (c). Singulets proton (d).
CH ₃	CH ₃	2,42 7,28 et 7,55 (Valeurs corrigées) 7,28 et 7,73 9,56 et 9,70 9,33 et 9,83	Singulet 6 protons méthyle. Système AA'BB' 2 doublets. 4 protons du noyau (b). (J = 8,5 Hz). Système AA'BB' 2 doublets. 4 protons du noyau (a). (J = 8,5 Hz). Singulets proton (c). Singulets proton (d).
CH ₃ O	CH ₃	2,40 3,88 7,26 et 7,56 (Valeurs corrigées) 6,96 et 7,76 9,60 et 9,70 9,33 et 9,87	Singulet 3 protons méthyle. Singulet 3 protons méthoxy. Système AA'BB' 2 doublets 4 protons du noyau (b). (J = 8,8 Hz). Système AA'BB' 2 doublets 4 protons du noyau (a). (J = 8,8 Hz). Singulets proton (c). Singulets proton (d).

R	R'	Déplacements chimiques $\times 10^{-6}$	Interprétation
CH ₃	H	2,40 7,26 et 7,73 entre 7,46 et 7,57 9,60 et 9,73 9,40 et 9,83	Singulet 3 protons méthyle Système AA'BB' 2 doublets quatre protons du noyau (a) (J = 8 Hz). Massif 5 protons du noyau (b). Singulets proton (c). Singulets proton (d).
OCH ₃	H	3,86 6,97 et 7,80 entre 7,43 et 7,63 9,57 et 9,67 9,40 et 9,83	Singulet 3 protons méthoxy. Système AA'BB' 2 doublets : 4 protons du noyau (a). (J = 9 Hz). Massif : 5 protons du noyau (b). Singulets proton (c). Singulet proton (d).
OCH ₃	OCH ₃	3,86 6,97 et 7,63 6,97 et 7,80 9,57 et 9,64 9,23 et 9,84	Singulet 6 protons méthoxy. Système AA'BB' 2 doublets 4 protons du noyau (b). (J = 8,8 Hz). Système AA'BB' 2 doublets. 4 protons du noyau (a). (J = 8,8 Hz). Singulets proton (c). Singulets proton (d).

R	R'	Déplacements chimiques $\times 10^{-6}$	Interprétation
CH_3	OCH_3	2,36 3,83 6,92 et 7,52 7,23 et 7,66 9,60 9,20 et 9,86	Singulet 3 protons méthyle. Singulet 3 protons méthoxy. Système AA'BB'. 2 doublets : 4 protons du noyau (b). (J = 8,5 Hz). Système AA'BB'. 2 doublets 4 protons du noyau (a). (J = 8,5 Hz). Singulet proton (c). Singulets proton (d).



centrés sur $7,11 \times 10^{-6}$

2 doublets proton H_2 du thiophène.

$J (\text{H}_2 - \text{H}_3) = 3,8 \text{ Hz.}$

$J (\text{H}_2 - \text{H}_1) = 1,4 \text{ Hz.}$

entre $7,46$ et $7,55 \times 10^{-6}$

Massif 3 protons méta et para du CS sur cycle benzénique.

centrés sur $7,50 \times 10^{-6}$

2 doublets proton H_1 .

centrés sur $7,60 \times 10^{-6}$

2 doublets proton H_3 .

$J (\text{H}_1 - \text{H}_3) = 1,1 \text{ Hz.}^3$

entre $7,73$ et $7,84 \times 10^{-6}$

Massif 2 protons en ortho du CS sur cycle benzénique.

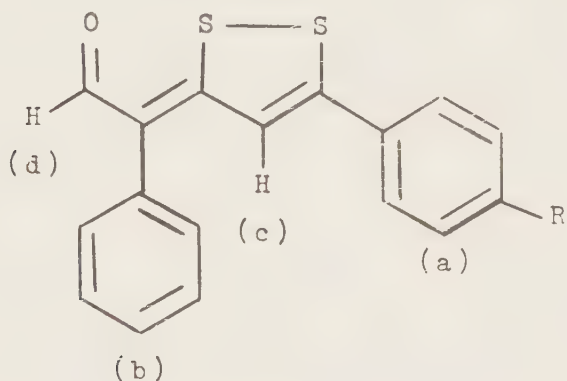
9,66 et 9,85

Singulets : proton dithiolique.

9,13 et 10,17

Singulets : proton aldéhydique.

ARYL-2 (ARYL-5 DITHIOLE-1,2 YLIDENE-3)-2 ACETALDEHYDES.



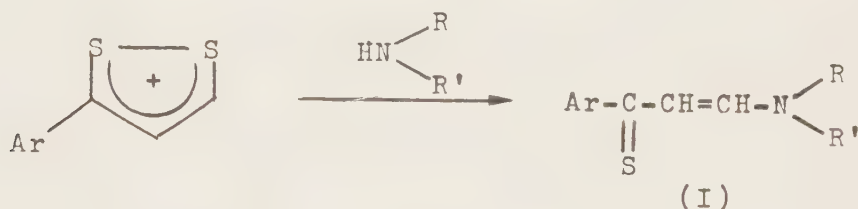
R	Déplacements chimiques $\times 10^{-6}$	Interprétation
H	entre 7,33 et 7,48 entre 7,46 et 7,59 7,63 9,45	Massif correspondant à 8 protons. 5 protons du cycle (b) 3 protons en méta et para du CS sur cycle (a). Massif 2 protons en ortho du CS sur cycle (a). Singulet proton (c). Singulet proton (d).
OCH ₃	3,88 7,36 6,80 et 7,38 7,48 9,32	Singulet 3 protons méthoxy. Singulet élargi ; 5 protons du noyau (b). Système AA'BB' 2 doublets. 4 protons du noyau (a). (J = 8,8 Hz). Singulet proton (c). Singulet proton (d).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - F. ARDNT et C. MARTIUS.
Rev. Fac. Sc. Istambul, 1948, A 13, 57.
- 2 - E. KLINGSBERG.
J. Amer. Chem. Soc. 1963, 85, 3244.
- 3 - Y. MOLLIER et N. LOZAC'H.
Bull. Soc. Chim., 1963, p. 157.
- 4 - Y. MOLLIER, F. TERRIER et N. LOZAC'H.
Bull. Soc. Chim., 1964, p. 1778.
- 5 - R. PINEL, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H.
Bull. Soc. Chim., 1966, p. 1049.
- 6 - G. PFISTER-GUILLOUZO.
Thèse, Caen, 1963.
- 7 - A. LÜTTRINGHAUS.
Angew. Chem., 1948, 60, 71.

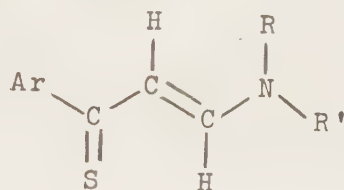
CONCLUSIONS

Nous avons montré que la réaction des amines primaires et secondaires avec les sels d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium conduit aux vinylogues de thioamides (I) :

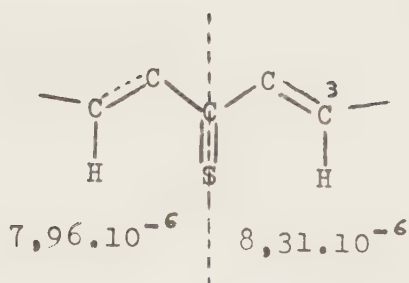


La structure (I) résulte à la fois de l'examen des spectres de R.M.N. de ces composés, de la comparaison de ces spectres avec ceux de vinylogues d'amides de structure certaine et de l'étude d'ensemble des propriétés chimiques.

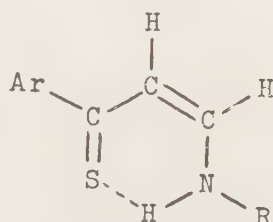
Lorsque R et R' sont différents tous deux de H, la configuration éthylénique (couplage des deux protons = 12 Hz) est trans :



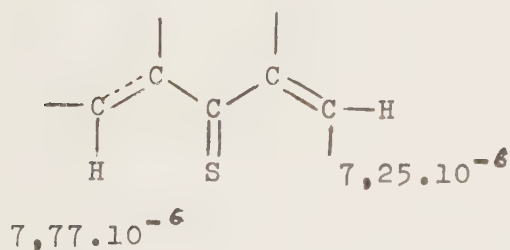
Il semble, de plus, que la conformation des doubles liaisons C=C et C=S soit s-cis : les effets d'anisotropie du thiocarbonyle se manifestent par des déblindages du même ordre à l'égard du proton lié au carbone 3 et des protons en ortho du C=S sur le groupement aromatique. Ces protons occupent en l'occurrence des positions pratiquement symétriques par rapport à l'axe du thiocarbonyle.



Lorsque R ou R' est un hydrogène, la configuration éthylénique (couplage des deux protons = 7,5 à 8 Hz) est cis :



Cette disposition entraîne un déplacement important vers les champs faibles de l'hydrogène du NH chélaté par le soufre et un blindage de l'hydrogène lié au carbone 3 par rapport à ce qui a été observé précédemment :



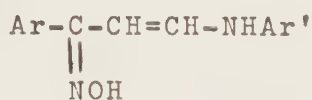
Ar = p-anisyle

R' = CH₃

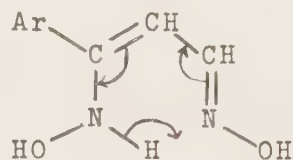
Il n'a pas été possible d'effectuer une oxydation par étapes des vinylogues de thioamides ; les vinylogues d'amides en particulier n'ont pu être obtenus de cette façon. Le seul composé isolé est l'acide arylcarboxylique :



En proportions équimoléculaires, l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur le vinylogue de thioamide dérivant d'une arylamine se limite à l'oximation de la fonction thiocétonique (II). En employant deux moles de chlorhydrate d'hydroxylamine par mole de vinylogue de thioamide, la formation d'oxime est accompagnée de transamination de l'énamine (III). Lorsque le vinylogue dérive d'une alkylamine, le seul composé isolé correspond à (III) :



(II)

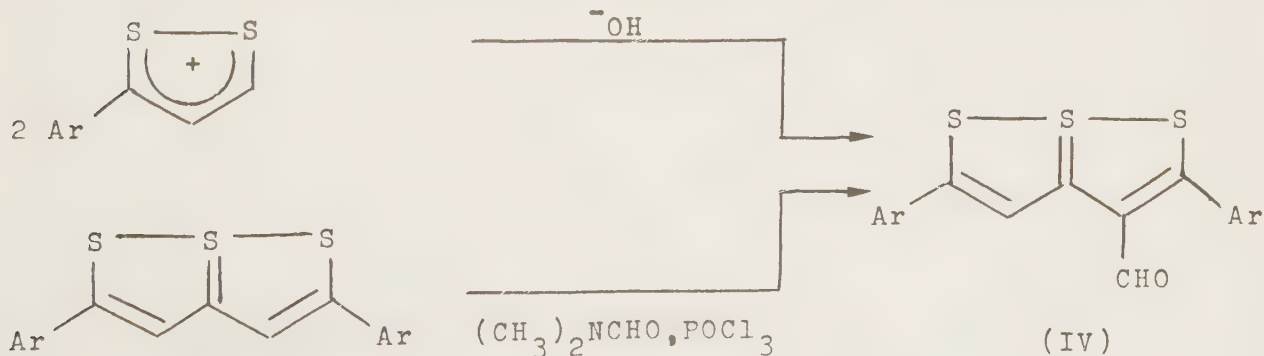


(III)

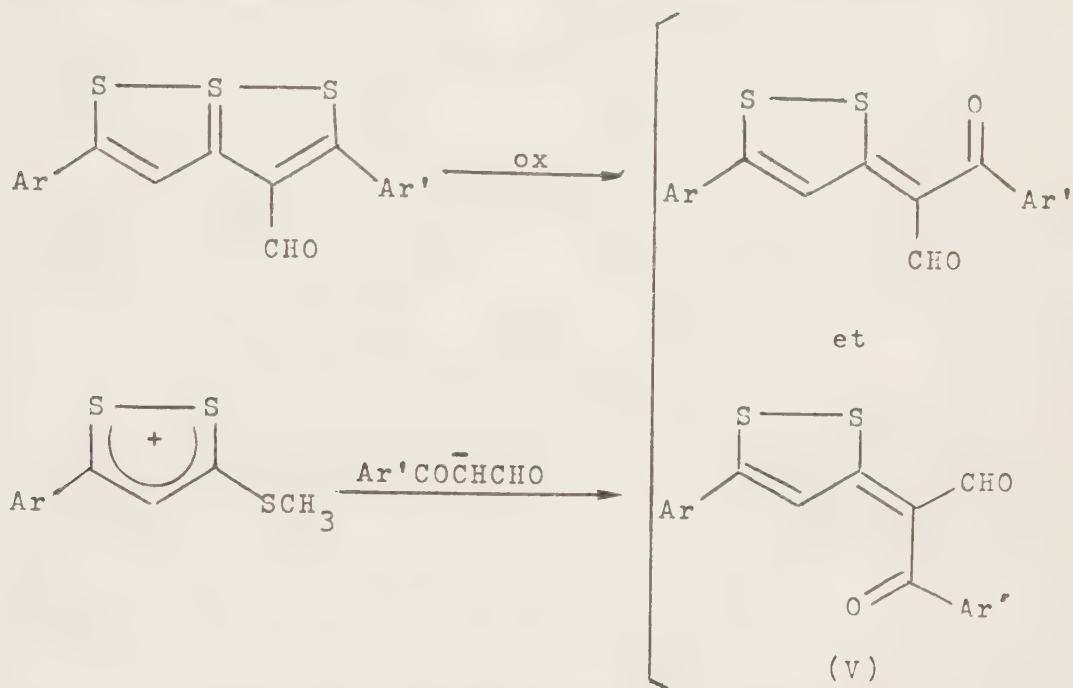
Un certain nombre de vinylogues de thioamides se prêtent bien à des réactions de transamination. Les arylamines provoquent des transaminations généralisées : elles se substituent aux alkylamines et s'échangent facilement entre elles dans les arylaminopropènethiones.

Les alkylamines ne semblent pas s'échanger dans les alkylaminopropènethiones et ne transaminent apparemment que les arylaminopropènethiones encombrées.

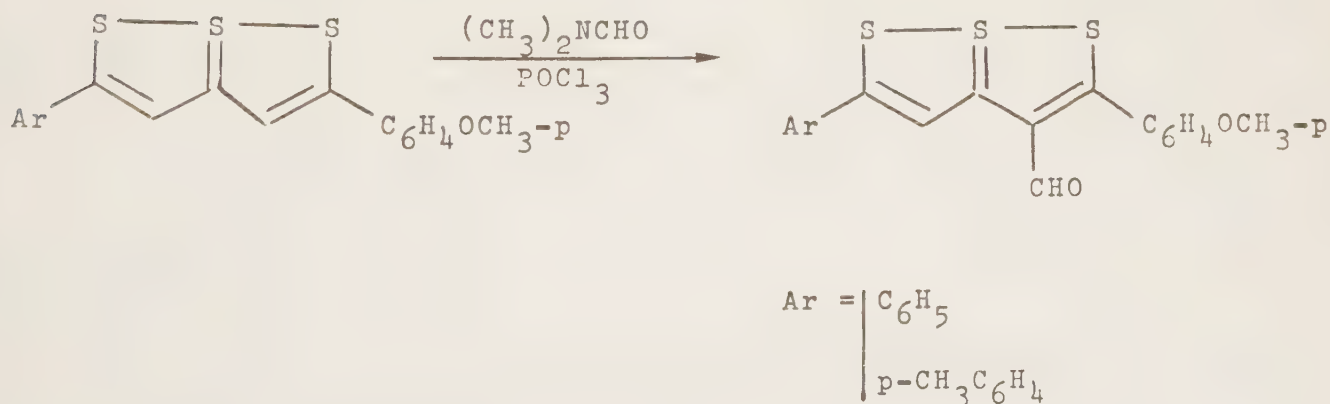
La réaction des amines tertiaires avec les sels d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium, en milieu hydroéthanolique, procède en deux temps. Comme précédemment pour les amines, un ion hydroxyle, après attaque nucléophile d'un premier cation dithiolylium, provoque son ouverture avec élimination de soufre. L'aldéhyde β -cétonique résultant effectue une attaque nucléophile sur un second cation dithiolylium. On obtient finalement un diaryl-2,5 trithiapentalène-carbaldéhyde-3 (IV). La structure de ces derniers composés est établie par formylation directe, selon VILSMEIER-HAACK de trithiapentalènes symétriquement substitués dans les positions 2 et 5 :



L'oxydation douce des trithiapentalène-carbaldehydes-3 (IV) n'affecte pas la fonction aldéhyde, mais conduit au remplacement de l'un des atomes de soufre par un atome d'oxygène. Les aldéhydes-cétones obtenus (V) sont identiques aux composés fournis par condensation univoque d'aldéhydes β -cétoniques sur les sels d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium. La R.M.N. montre que ces aryl-3 (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanals (V) existent sous deux formes isomères :



Enfin, nous avons étudié la formylation selon VILSMEIER de trithia-1,6,6a SIV pentalènes dissymétriquement substitués en 2 et 5. Avec le couple de substituants phényle et p-anisyle, le groupement CHO se fixe du côté de l'anisyle ; il en est de même avec le couple de substituants p-tolyle et p-anisyle :



Lorsque le trithiapentalène est substitué par les groupements phényle et p-tolylo, on obtient un mélange de deux aldéhydes ; l'isomère comportant le groupement CHO du côté du tolylo est nettement prépondérant (90 %).

METHODES DE MESURE

POINTS DE FUSION.

Ils ont été déterminés à l'aide d'un microscope à platine chauffante.
(REICHERT).

SPECTRES I.R.

Les spectres I.R. ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UNICAM SP 200 ; les mesures sont faites sur les substances dispersées dans le bromure de potassium, sauf indications contraires.

SPECTRES DE R.M.N.

Ils ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre VARIAN A-60 ou VARIAN A-60-A. Les échantillons sont dissous dans le deutérochloroforme, sauf indications contraires. La position des signaux observés est donnée par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne. (s = singulet, s.e = singulet élargi, d = doublet, m = massif).

ANALYSES.

Les microanalyses citées ont été effectuées par le SCM du CNRS de CAEN.

MASSES MOLAIRES.

Les masses molaires ont été déterminées à 37°C au moyen d'un osmomètre MECHROLAB, modèle 301 A, à partir de solutions benzéniques.

$C_9H_5S_3Cl$	p-Chlorophényl-5 dithiole-1,2 thione-3.....	13
$C_9H_5S_3Br$	p-Bromophényl-5 dithiole-1,2 thione-3.....	13
$C_9H_6S_3$	Phényl-5 dithiole-1,2 thione-3.....	13
$C_9H_7O_4S_3Cl$	Sulfate acide de p-chlorophényl-3 dithiole-1,2 ylium.....	1,6,9,13
$C_9H_7O_4S_3Br$	Sulfate acide de p-bromophényl-3 dithiole-1,2 ylium.....	1,6,9,13
$C_9H_8O_4S_3$	Sulfate acide de phényl-3 dithiolylium.....	1,6,9,13,82
$C_9H_8O_4S_3$	Sulfate acide de phényl-4 dithiolylium.....	89
$C_{10}H_8S_3$	p-Tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3.....	13
$C_{10}H_8OS_3$	p-Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3.....	9,10
$C_{10}H_8SI$	Iodure de méthylthio-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium.....	87
$C_{10}H_9O_3Na$	p-Méthoxyphényl-3 oxo-3 propanal sodé.....	1,6
$C_{10}H_{10}O_4S_3$	Sulfate acide de p-tolyl-3 dithiole-1,2 ylium.....	1,6,9,13
$C_{10}H_{10}O_5S_3$	Sulfate acide de p-méthoxyphényl-3 dithiole-1,2 ylium.....	1,6,9,13
$C_{10}H_{12}N_2O_3$	Dioxime de la p-méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propène-2 thione-1	1,44,48
$C_{10}H_{12}N_2O_3$	Dioxime de la p-méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propène-2 one-1...	1,44,48
$C_{10}H_{12}N_2O_3$	Dioxime de l'anilino-3 p-méthoxyphényl-1 propène-2 thione-1....	45,49
$C_{10}H_{12}N_2O_3$	Dioxime du p-méthoxyphényl-3 oxo-3 propanal.....	1,44,49
$C_{11}H_{10}S_3I$	Iodure de méthylthio-3 p-tolyl-5 dithiole-1,2 ylium.....	87
$C_{11}H_{10}OS_3I$	Iodure de p-méthoxyphényl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium....	87
$C_{11}H_{11}NOS$	p-Méthoxyphényl-1 méthylamino-3 propène-2 thione-1.....	12,20,21
$C_{12}H_{15}NOS$	Diméthylamino-3 p-méthoxyphényl-1 propène-2 thione-1.....	19,20
$C_{13}H_{14}ClNS$	p-Chlorophényl-1 pyrrolidino-3 propène-2 thione-1.....	11,17
$C_{13}H_{14}BrNS$	p-Bromophényl-1 pyrrolidino-3 propène-2 thione-1.....	11,17

C ₁₃ H ₁₄ BrNOS	p-Bromophényl-1 morpholino-3 propène-1.....	11,16
C ₁₃ H ₁₄ ClNOS	p-Chlorophényl-1 morpholino-3 propène-2 thione-1.....	11,16
C ₁₃ H ₁₅ NS	Phényl-1 pyrrolidino-3 propène-2 thione-1.....	11,17
C ₁₃ H ₁₅ NOS	Morpholino-3 phényl-1 propène-2 thione-1.....	11,16
C ₁₃ H ₁₆ BrNS	p-Bromophényl-1 diéthylamino-3 propène-2 thione-1.....	11,17
C ₁₄ H ₁₆ BrNS	p-Bromophényl-1 pipéridino-3 propène-2 thione-1.....	11,15
C ₁₄ H ₁₆ ClNS	p-Chlorophényl-1 pipéridino-3 propène-2 thione-1.....	11,15
C ₁₄ H ₁₇ NS	Pipéridino-3 phényl-1 propène-2 thione-1.....	11,15
C ₁₄ H ₁₇ NS	Pyrrolidino-3 p-tolyl-1 propène-2 thione-1.....	11,17
C ₁₄ H ₁₇ NOS	Morpholino-3 p-tolyl-1 propène-2 thione-1.....	11,16
C ₁₄ H ₁₇ NOS	p-Méthoxyphényl-1 pyrrolidino-3 propène-2 thione-1.....	11,17
C ₁₄ H ₁₇ NO ₂ S	p-Méthoxyphényl-1 morpholino-3 propène-2 thione-1.....	11,16
C ₁₄ H ₁₉ NOS	Diéthylamino-3 p-méthoxyphényl-1 propène-2 thione-1.....	11,17
C ₁₄ H ₁₉ NS	Diéthylamino-3 p-tolyl-1 propène-2 thione-1.....	11,17
C ₁₅ H ₁₂ BrNS	Anilino-3 p-bromophényl-1 propène-2 thione-1.....	29,33,36
C ₁₅ H ₁₃ NS	Anilino-3 phényl-1 propène-2 thione-1.....	29,33,36
C ₁₅ H ₁₉ NS	Pipéridino-3 p-tolyl-1 propène-2 thione-1.....	11,15
C ₁₅ H ₁₉ NOS	p-Méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propène-2 thione-1.....	6,8,11,15,18
C ₁₅ H ₁₉ NO ₂	p-Méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propène-2 one-1.....	7,8,11,14,15,18
C ₁₆ H ₁₀ O ₂ S ₃	(Thiényl-2')-3 (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 pro- panal.....	73,78,88,99
C ₁₆ H ₁₄ BrNS	p-Bromophényl-1 o-toluidino-3 propène-2 thione-1.....	29,33,37
C ₁₆ H ₁₄ BrNS	p-Bromophényl-1 p-toluidino-3 propène-2 thione-1.....	29,34,38
C ₁₆ H ₁₄ BrNOS	o-Anisidino-3 p-bromophényl-1 propène-2 thione-1.....	29,33,39
C ₁₆ H ₁₄ BrNOS	p-Anisidino-3 p-bromophényl-1 propène-2 thione-1.....	29,34,40
C ₁₆ H ₁₅ NS	Phényl-1 o-toluidino-3 propène-2 thione-1.....	29,33,37
C ₁₆ H ₁₅ NS	Phényl-1 p-toluidino-3 propène-2 thione-1.....	29,34,38

C ₁₆ H ₁₅ NS	Anilino-3 tolyl-1 propène-2 thione-1.....	29,33,36
C ₁₆ H ₁₅ NOS	Anilino-3 p-méthoxyphényl-1 propène-2 thione-1.....	24,29,32
C ₁₆ H ₁₅ NOS	o-Anisidino-3 phényl-1 propène-2 thione-1.....	29,35,39
C ₁₆ H ₁₅ NOS	p-Anisidino-3 phényl-1 propène-2 thione-1.....	29,34,40
C ₁₆ H ₁₅ NO ₂	Anilino-3 p-méthoxyphényl-1 propène-2 one-1.....	24,30,33,36
C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂	Monoxime de l'anilino-3 p-méthoxyphényl-1 propène-2 thione-1....	45,49
C ₁₇ H ₁₂ OS ₂	Phényl-2 (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 acétaldéhyde.....	89,100
C ₁₇ H ₁₂ OS ₂	(Phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 acétophénone.....	91
C ₁₇ H ₁₂ OS ₂	(Phényl-4 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 acétophénone.....	89
C ₁₇ H ₁₂ S ₃	Diphényl-2,5 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène.....	65
C ₁₇ H ₁₂ S ₃	Diphényl-2,4 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène.....	90
C ₁₇ H ₁₄ O ₃	Diphényl-1,5 pentanetrione-1,3,5.....	59
C ₁₇ H ₁₇ NS	o-Toluidino-3 p-tolyl-1 propène-2 thione-1.....	29,33,37
C ₁₇ H ₁₇ NS	p-Toluidino-3 p-tolyl-1 propène-2 thione-1.....	29,34,38
C ₁₇ H ₁₇ NOS	p-Méthoxyphényl-1 N-méthylanilino-3 propène-2 thione-1.....	12,18,19
C ₁₇ H ₁₇ NOS	p-Méthoxyphényl-1 p-toluidino-3 propène-2 thione-1.....	29,34,38
C ₁₇ H ₁₇ NOS	p-Méthoxyphényl-1 o-toluidino-3 propène-2 thione-1.....	29,33,37
C ₁₇ H ₁₇ NOS	o-Anisidino-3 p-tolyl-1 propène-2 thione-1.....	29,35,39
C ₁₇ H ₁₇ NOS	p-Anisidino-3 p-tolyl-1 propène-2 thione-1.....	29,34,40
C ₁₇ H ₁₇ NO ₂ S	o-Anisidino-3p-méthoxyphényl-1 propène-2 thione-1.....	29,35,39
C ₁₇ H ₁₇ NO ₂ S	p-Anisidino-3 p-méthoxyphényl-1 propène-2 thione-1.....	29,34,40
C ₁₈ H ₁₂ OS ₃	Diphényl-2,5 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène carbaldéhyde-3.....	55,57,61,64
C ₁₈ H ₁₂ O ₂ S ₂	Phényl-3 (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanal.....	71,73,85,86,88,96
C ₁₈ H ₁₃ NOS ₃	Oxime du diphényl-2,5 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène carbaldéhy- de-3.....	62

$C_{18}H_{14}S_3$	Phényl-2 p-tolyl-5 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène.....	91
$C_{18}H_{14}OS_3$	p-Méthoxyphényl-2 phényl-5 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène.....	91
$C_{18}H_{14}OS_3$	p-Méthoxyphényl-2 phényl-4 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène.....	84,89
$C_{18}H_{14}O_2S_2$	(Phényl-4 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 p-méthoxyacétophénone.....	84
$C_{18}H_{14}O_2S_2$	(Phényl-2 p-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 acétal- déhyde.....	84,90,100
$C_{19}H_{14}OS_3$	Phényl-2 p-tolyl-5 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène carbaldéhyde-3.....	95
$C_{19}H_{14}O_2S_2$	p-Tolyl-3 (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanal..	73,78,88,96
$C_{19}H_{14}O_2S_2$	Phényl-3 (p-tolyl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanal..	73,78,86,88,98
$C_{19}H_{14}O_2S_3$	p-Méthoxyphényl-2 phényl-5 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène carbaldéhyde-3 ..	93,94
$C_{19}H_{14}O_3S_2$	p-Méthoxyphényl-3 (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanal.....	73,78,86,88,97
$C_{19}H_{14}O_3S_2$	Phényl-3 (p-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanal.....	73,78,79,86,88,98
$C_{19}H_{16}S_3$	Di-p-tolyl-2,5 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène.....	65
$C_{19}H_{16}OS_3$	p-Méthoxyphényl-2 p-tolyl-5 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène.....	92,93
$C_{19}H_{16}O_2S_3$	Di-p-méthoxyphényl-2,5 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène.....	56,65
$C_{19}H_{16}O_3S_2$	(p-Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 p-méthoxyacétophénone	91
$C_{19}H_{18}O_3$	Di-p-tolyl-1,5 pentanetrione-1,3,5.....	59
$C_{19}H_{18}O_5$	Di-p-méthoxyphényl-1,5 pentanetrione-1,3,5.....	59
$C_{20}H_{16}OS_3$	Di-p-tolyl-2,5 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène carbaldéhyde-3.....	55,57,61,64
$C_{20}H_{16}O_2S_2$	p-Tolyl-3 (p-tolyl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanal..	71,73,78,85,86,88,97
$C_{20}H_{16}O_2S_3$	p-Méthoxyphényl-2 p-tolyl-5 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène carbaldéhyde-3	93,95
$C_{20}H_{16}O_3S_2$	p-Méthoxyphényl-3 (p-tolyl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanal.....	73,78,85,88,99
$C_{20}H_{16}O_3S_2$	p-Tolyl-3 (p-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanal.....	73,78,88,97

$C_{20}H_{16}O_3S_3$	Di-p-méthoxyphényl-2,5 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène carbal- déhyde-3.....55,57,62,64
$C_{20}H_{16}O_4S_2$	p-Méthoxyphényl-3 (p-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanal.....71,73,78,79,86,88,98
$C_{20}H_{17}NOS_3$	Oxime du di-p-tolyl-2,5 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène carbaldé- hyde-3.....63
$C_{20}H_{17}NO_3S_3$	Oxime du di-p-méthoxyphényl-2,5 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène carbaldéhyde-3.....63
$C_{26}H_{24}N_2O_2S_2$	N,N-di-(p-méthoxyphényl-1 propène-2 thione-1) p-phénylène diamine.....50

VU

Les Presidents du Jury,

N. LOZAC'H et H. QUINIOU

VU et PERMIS D'IMPRIMER

Nantes le, 1er Juin 1970

